

[Reference 4 cited against Japanese Patent Application 2005-026950]

Laid-Open Japanese Patent Application S61-069758 A

Laid-Open Date: April 10, Year of Showa-61 (1986)

Int. Cl.4: C07D207/404, C10L1/22, C10M133/16

Number of Inventions: 7 (Gazette in total 39 pages)

Title of Invention: MODIFIED SUCCINIMIDES

Japanese Patent Application S60-160021

Filing Date: July 19, Year of Showa-60 (1985)

Priority: (31) 632777, (32) July 20, 1984, (33) US

Inventors: Robert H. Wollenberg, Frank Plavac, Timothy R. Erdman (all of US)

Applicant: Chevron Research Co.

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-69758

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月10日

C 07 D 207/404

7242-4C

C 10 L 1/22

6683-4H

C 10 M 133/16

2115-4H ※審査請求 未請求 発明の数 7 (全39頁)

⑭ 発明の名称 変性こはく酸イミド

⑮ 特 願 昭60-160021

⑯ 出 願 昭60(1985)7月19日

優先権主張 ⑰ 1984年7月20日 ⑱ 米国(U S) ⑲ 632777

⑳ 発 明 者 ロバート エツチ・ウ アメリカ合衆国カリフォルニア州サン ラファエル, ミノ
オレンバーク コート 20

㉑ 発 明 者 フランク ブラバツク アメリカ合衆国カリフォルニア州ノバト, エツチ レーン
152

㉒ 発 明 者 テイモシイ アール・ アメリカ合衆国カリフォルニア州サン ラファエル, ラス
アードマン コリンダス ロード 760

㉓ 出 願 人 シエブロン リサーチ アメリカ合衆国カリフォルニア州サンフランシスコ マー
コンパニー ケツト ストリート 555

㉔ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

変性こはく酸イミド

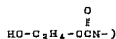
2 特許請求の範囲

(1) ポリアミノ基部分の窒素の一つ以上がヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノ アルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(2) 前記ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルのヒドロカルビル基が炭素原子を2乃至20個含む特許請求の範囲第1項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(3) 前記ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルのヒドロキシハイドロカルビル基がヒドロキシ基を1乃至6個含む特許請求の範囲第2項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(4) 前記ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルのヒドロキシハイドロカルビル基が2-ヒドロキシエチルカーバメート(例えば、



である特許請求の範囲第3項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(5) ポリアミノ基部分の窒素の一つ以上がヒドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノ アルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(6) 前記ヒドロカルビル オキシカルボニルのヒドロカルビル基が炭素原子1乃至20個を含む特許請求の範囲第5項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

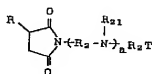
(7) ポリアミノ基部分の窒素の一つ以上がヒドロキシポリ(オキシアルキレン)オキシカルボニルで置換されているポリアミノ アルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(8) 前記ヒドロキシポリ(オキシアルキレン)オキシカルボニルのポリ(オキシアルキレン)が2乃至30個のC₂~C₈オキシアルキレン単位を含む特許請求の範囲第7項に記載のポリアミノアル

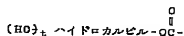
ケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(9) 前記アルケニルまたはアルキル基部分が C_{20} ~ C_{100} アルケニルまたはアルキル基である特許請求の範囲第1、5または7項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

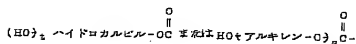
(10) 式:



(式中、Rは炭素原子10乃至300個のアルケニルまたはアルキル基; R_{21} は水素、炭素原子1乃至6個の低級ヒドロキシアルキル;



(式中、tは0乃至3の整数であり、またヒドロカルビル基は炭素原子2乃至20個のヒドロカルビル基); および



である)である)のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

(11) Rが炭素原子20乃至100個のアルケニルまたはアルキル基である特許請求の範囲第10項の化合物。

(12) R_2 が炭素原子2乃至6個のアルキレンである特許請求の範囲第10項の化合物。

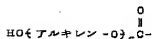
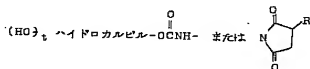
(13) aが1乃至6の整数である特許請求の範囲第12項の化合物。

(14) R_{21} が

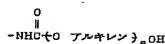
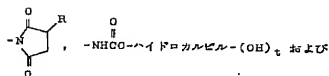


でtが1である特許請求の範囲第13項の化合物。

(15) Tが



(式中、アルキレン-Oは $C_2 \sim C_6$ のオキシアルキレンでsは2乃至20の整数)であり、aは0乃至10の整数で; Tは $-\text{NH}_2$,



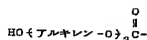
(式中、R、ヒドロカルビル、アルキレン、sおよびtは前に定義した通りで、ただしTが $-\text{NH}_2$ または



ならばaはゼロでなく、少なくとも R_{21} の一つは

である特許請求の範囲第14項に記載の化合物。

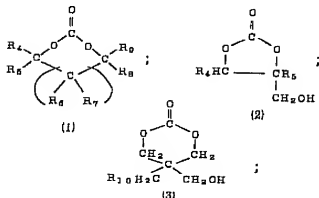
(16) R_{21} が

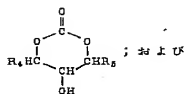


である特許請求の範囲第13項に記載の化合物。

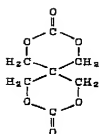
少なくとも一個の第一または第二アミンを含むアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを環式カーボネートと反応させるに足る温度で反応させることを特徴とする方法によつて調製される薬品。

(17) 環式カーボネートが





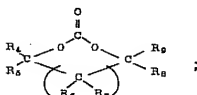
(4)



(5)

(式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は水素または炭素原子1～2個のアルキルから独立に選ばれ； R_{10} はヒドロキシまたは水素で；また n は0乃至1の整数) から成る群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第17項に記載の方法で調製される製品。

例 環式カーボネートが



(式中、 R は炭素原子約10乃至300個を含むアルケニルまたはアルキル基で； R_2 は炭素原子2乃至10個のアルキレンで； R_3 は水素または炭素原子1乃至6個の低級アルキルで； a は0乃至10の整数で；また W は $-\text{NH}_2$ または基；



(式中 R は炭素原子約10乃至300個を含むアルケニルまたはアルキル基である) を代表する) を環式カーボネートと反応させること、ただし、 W が



ならば a はゼロでなく、 R_3 の少なくとも一つが水素であることを特徴とする方法によつて調製される製品。

である特許請求の範囲第18項に記載の方法で調製される製品。

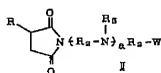
例 n がゼロで R_4 、 R_5 、 R_6 が水素で、また R_9 は水素またはメチルである特許請求の範囲第19項に記載の方法で調製される製品。

例 反応が0°乃至250°Cで行われる特許請求の範囲第17項に記載の方法で調製される製品。

例 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素に対する環式カーボネートのモル荷が約0.2:1乃至約10:1である特許請求の範囲第21項に定義される製品。

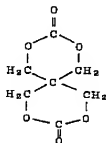
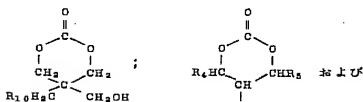
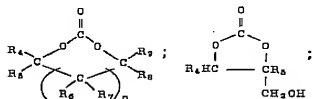
例 アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性窒素に対する環式カーボネートのモル荷が約2:1である特許請求の範囲第22項に定義される製品。

例 式II:



例 R が炭素原子12乃至100個のアルケニルまたはアルキル基である特許請求の範囲第24項に定義される製品。

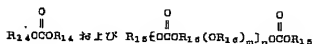
例 環式カーボネートが、



(式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は水系または1乃至2個の炭素原子のアルキル基から独立的に選ばれ； R_{10} は水系かヒドロキシであり；また n は0乃至1の整数)より成る基から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第25項に記載の製品。

④ ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドに反応を起させるに十分な温度で直鎖モノ-またはポリカーボネートと接触させることを特徴とする方法によつて調製される製品。

⑤ 前記直鎖モノ-またはポリカーボネートが



(式中、 R_{14} は独立的に炭素原子1乃至20個のヒドロカルビルで； R_{15} は炭素原子1乃至20個のヒドロキシヒドロカルビルで； R_{16} は炭素原子1乃至20個の2個のヒドロカルビル基で； m は1乃至10の整数であり；また n は1乃至300の整数である)から成る基から選ばれるこ

に分散性を賦与するに有効な量より成ることを特徴とする潤滑油組成物。

③ 潤滑粘度を有する少量の油と、特許請求の範囲第1、4、5、7、10、17、24、27、30および31項のいずれかに記載の化合物大部分より成ることを特徴とする潤滑油組成物。

④ ガソリン範囲の沸点の炭化水素、および特許請求の範囲第1、4、5、6、10、17、24、27、30および31項のいずれかに記載の化合物10乃至10,000 ppmから成ることを特徴とする燃料組成物。

⑤ 30乃至90重量パーセントの不活性安定親油性有機溶媒と10乃至70重量パーセントの特許請求の範囲第1、4、5、7、10、17、24、27、30および31項のいずれかに記載の化合物とから成ることを特徴とする燃料組成物。

⑥ (a) 反応を起させるに十分な温度でアルケニルまたはアルキル無水こはく酸をポリアミンと接触させること、(b) 次いで反応を起させるに十分な温度で上記(a)の生成物と環式カーボネートとを接触

とを特徴とする特許請求の範囲第27項の方法によつて調製される製品。

⑦ 反応が0°乃至250°で行われる特許請求の範囲第28項の方法によつて調製される製品。

⑧ 特許請求の範囲第1、5、7、10、17、および27項のいずれかに定義される化合物を



(式中、 R は炭素原子10乃至300個のアルケニルまたはアルキル)と反応させることを特徴とする方法によつて調製される製品。

⑨ 特許請求の範囲第1、5、7、10、17、27および30項のいずれかに定義される化合物をホウ酸と反応させることを特徴とする方法によつて調製される製品。

⑩ 潤滑油粘度を有する油および特許請求の範囲第1、4、5、7、10、17、24、27、30および31項のいずれかに定義される化合物

させることよりなることを特徴とする特許請求の範囲第17項の変性こはく酸イミドの連続調製方法。

⑪ アルケニルまたはアルキル基が炭素原子約10乃至300個を含むポリオレフィン重合体から誘導されることを特徴とする特許請求の範囲第36項に記載の方法。

⑫ ポリアミンがアミン塩素原子2~12個および炭素原子2~24個を含むポリアルキレンポリアミンであることを特徴とする特許請求の範囲第37項に記載の方法。

⑬ 環式カーボネートがエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートから選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第38項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

(1) 発明の分野
本発明は潤滑油中の分散剤および/または洗浄剤(洗浄剤)として有用である添加剤に関する。

特に、本発明はこはく酸イミドのアミノ基置換の

一個以上がハイドロカルビルカーバメート、ヒドロキシヒドロカルビルカーバメートまたはヒドロキシポリオキシアルキレンカーバメートに転換されたポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドに向けられている。本発明の変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドは潤滑油に用いられると改良された分散特性および／または清浄特性を有することが見出されてきている。これら変性こはく酸イミドはまた燃料中の清浄剤および／または分散剤として有用である。

(2) 従来技術

アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドは従前からアルキレンオキシドで変性され、そのポリ(オキシアルキレン)ヒドロキシ誘導体が製造されてきた。これらアルキレンオキシド処理のこはく酸イミドは潤滑油に対する添加物として教示されている(米国特許第3,373,111号および第3,367,943号参照)。米国特許第2,991,162号には、N-アルキルプロピレンジアミンをエチレンカーボネートと反応させカーバメートと炭素

は脂肪族アミン、ポリマー置換こはく酸および脂肪族モノカルボキシル酸から調製される製品を開示している。しかしこれらの特許には、本発明のやり方でこれらポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸を変性するという教示はなされていない。

発明の要旨

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを変性させて、ポリアミノ基の一つ以上の要素がハイドロカルビルオキシカルボニル、ヒドロキシヒドロカルビルオキシカルボニルまたはヒドロキシポリ(オキシアルキレン)オキシカルボニルで置換されているポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを作ることができることが今見出された。これら変性こはく酸イミドは燃料または油に用いられる改良された分散剤および／または清浄剤である。従って本発明はまた、潤滑性の粘度を有する油を主とし、変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを含み、分散性および／または清浄性を提供するに十

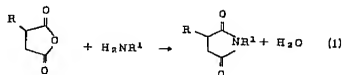
化合物より成る二成分系清浄剤添加物を生成させることによつて得られるガソリン用気化器清浄剤添加物が開示されている。米国特許第3,652,240号にはアミノ-アミドとエチレンカーバメートとの反応によつて生成されたカーバメートである炭化水素燃料用気化器清浄剤添加物が開示されている。キヤロル(Karol)らの米国特許第4,460,381号は燃料安定剤としてモノ-またはビス-こはく酸イミドの誘導体を開示している。キヤロルらの米国特許第4,482,464号はグリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシメチルプロピオン酸および2',2'-ビス-ヒドロキシメチルプロピオン酸から選択されるヒドロキシアルキレンカルボキシル酸で処理することによつて変性されたこはく酸イミドを開示している。米国特許第4,482,464号のこれら変性こはく酸イミドは潤滑油添加剤として開示されている。米国特許第4,490,154号はアルケニルサキシニルポリグリコールカーボネートエステル含有の燃料を堆積物制御添加剤として開示している。米国特許第3,216,936号

な潤滑油組成物にも関する。

本発明の他の組成的画は、大部分はガソリンまたはジゼル油範囲で静置する炭化水素であり、変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを含み、分散性および／または清浄性を与えるに十分な燃料組成物である。

本発明の詳細な説明

本発明の変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドから調製される。次にこれらの物質はアルケニルまたはアルキル無水こはく酸を下記反応(1)：



(式中、Rは10乃至300個の炭素原子のアルケニルまたはアルキル基で、R¹はポリアミノ基の残基である。)に示されるポリアミンと反応さ

せて調製される。

一般にこはく酸イミドのアルケニルまたはアルキル基は10乃至300個の炭素原子である。本発明の炭性こはく酸イミドは炭素原子20個未満のアルケニルまたはアルキル基に対しても良好な清浄特性を有する分散性はアルケニルまたはアルキル基が少なくとも炭素原子20個である時に増強される。従つて、好ましい態様においてはこはく酸イミドのアルケニルまたはアルキル基は少なくとも炭素原子20個である。

本発明に用いられ得るこれらアルケニル又はアルキルこはく酸イミドは数多くの参考文献に開示されており、当技術分野において周知である。こはく酸イミドの基本的型態と「こはく酸イミド」なる術語の周辺の関連物質は、米国特許第2,992,708号；第3,018,291号；第3,024,237号；第3,100,673号；第3,219,666号；第3,172,892号および第3,272,746号に示されており、それらの開示するところを本明細書中に参考として引用す

る誘導体を生成する。別法としては、アルケニル置換無水こはく酸は本明細書中に参考として全部引用されている米国特許第4,388,471号および第4,450,281号に記載のように調製することができる。

無水マレイン酸との反応に用いられるポリオレフィンポリマーは例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンおよびペンテンのC₅乃至C₈モノオレフィンを主とする重合体である。この重合体はポリイソブチレンのような単独重合体でも、エチレンとプロピレン、ブチレン、またイソブチレン、などの共重合体のような、2個以上のオレフィンの共重合体でもよい。他の共重合体は、例えば1乃至20モル%の少ない方の量のコポリマー単量体がC₅乃至C₈非共役ジオレフィン、例えばイソブチレンとブタジエンのコポリマーまたはエチレン、プロピレンと1,4-ヘキサジエンなどのコポリマーであるものを包含する。

ポリオレフィン重合体、すなわちRで示されるアルケニルまたはアルキル基部分は通常約10乃

る。「こはく酸イミド」なる語はアミド、イミドおよびこの反応によつてまた生成されるアミド環の多くを包含するものと当技術分野では理解されている。しかし主な生成物はこはく酸イミドであり、この語は上記反応(1)に示されるようなアルケニル置換こはく酸またはその無水物とポリアミンとの反応の生成物を意味するものとして、一般には受け入れられて来ている。本明細書中に用いられているように、この用語に含まれているのはアルケニルまたはアルキルモノ-、ビス-こはく酸イミドおよび他の高次同族体である。

A (1) 無水こはく酸

ポリオレフィンと無水マレイン酸との反応によるアルケニル置換無水こはく酸の調製は、例えば米国特許第3,018,250号および第3,024,195号に記載されている。このような方法は、ポリオレフィンと無水マレイン酸との熱反応および塩素化ポリオレフィンのようなハロゲン化ポリオレフィンと無水マレイン酸との反応を包含する。アルケニル置換無水こはく酸の還元は対応するアルキ

至200個の炭素原子を含む。さらにより望ましくは12個乃至100個の炭素原子であり、最も望ましくは20~100個の炭素原子ではあるが。

オレフィンポリマーの特に望ましい群はポリブテンより成りこれらは一つ以上の1-ブテン、2-ブテンおよびイソブテンの重合によつて調製される。特に望ましいのは、イソブテン誘導の単位を実質的な比率で含有するポリブテンである。ポリブテンは少量のブタジエンを含有してもよいがブタジエンはポリマーに用いてもよく、用いなくてもよい。ポリマー中の単位の80%、望ましくは少なくとも90%をイソブテンが含有していることが最も多い。これらのポリブテンは当業者には周知の、商業的に容易に入手可能な物質である。これらの物質に関する開示は例えば米国特許第3,215,707号、第3,231,587号、第3,515,669号および第3,579,450号に見出され、又米国特許第3,912,764号にも同様に見出される。上記の特許は好適なポリブテンを開示するものとして参考として本明細書中に入れ

るものとする。

ポリオレフィンと水マレイン酸との反応に加えて他の多くのアルキル化炭化水素がアルケニル無水こはく酸を製造するために水マレインと一緒に同様に用いることができる。他の好適なアルキル化炭化水素は環式、直鎖式、側鎖式および内部またはアルファ-オレフィンで100～4,500の範囲の分子量のものを包含する。または200～2,000の範囲の分子量のものがより望ましい。例えば、パラフィンロウの熱分解から得られるアルファ-オレフィンがそうである。これらオレフィンでは長さが炭素原子5～20個の範囲であるのが一般的である。アルファ-オレフィンの他の源はエチレン成長プロセスであり、この場合偶数の炭素数のオレフィンが得られる。オレフィンの他の源はジグラー触媒のような適当な触媒上でのアルファ-オレフィンの二量体比による。内部オレフィンはシリカのような好適な触媒上でアルファ-オレフィンを異性化することによつて容易に得られる。

場合には、そのアミンは第一アミンか第二アミンかのいずれかでなければならない。ポリアミンは、望ましくは約1:1乃至約10:1の炭素:窒素の比を有している。

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドのポリアミン部分は(A)水素、(B)1乃至約10個の炭素原子のハイドロカルビル基、(C)2乃至約10個の炭素原子のアシル基、および(D)モノケト、モノヒドロキシ、モノエト、モノシアノ、低級アルキルおよび(B)と(C)との低級アルコキシ誘導体から選ばれる置換基で置換することができる。低級アルキルまたは低級アルコキシのような用語で用いられる「低級」とは1乃至約6個の炭素原子を含む基を意味する。ポリアミンの一つのアミンについている少なくとも一つの置換基は水素であり、例えばポリアミンの少なくとも一つの塩基性窒素原子は第1または第2アミノ窒素原子である。

本発明のポリアミン成分の記載に用いられているようなハイドロカルビルとは炭素と水素より成

A(2) ポリアミン

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを調製するのに用いられるポリアミンは、2乃至約12個のアミン窒素原子および2乃至約40個の炭素原子を有するポリアミンであるのが望ましい。ポリアミンは本発明に用いられるポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを製造するためにアルケニルまたはアルキル無水こはく酸と反応される。ポリアミンはこはく酸イミド当り少なくとも一つの塩基性アミンを与えるように選ばれる。ハイドロカルビルオキシカルボニルまたはヒドロキシポリオキシアルキレンオキシカルボニルを生成する、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの窒素の反応は第二級または第一級アミンを経て効率的に進行するに留められているので、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性アミン原子の少なくとも一つは第一アミンか第二アミンのいずれかでなければならない。従つて、こはく酸イミドが唯一つの塩基性アミンしか含有していない

る有機基を被わし、脂肪族、脂環式、芳香族またはこれらの組合わせ、例えばアラルキルでよい。望ましくはこのハイドロカルビル基は、脂肪族不飽和物、すなわちエチレン系、アセチレン系、特にアセチレン系不飽和物を比較的に含まないものであろう。本発明の置換ポリアミンはN-置換ポリアミンであるのが一般的だが必ずしもその必要はない。例示的なハイドロカルビル基および置換ハイドロカルビル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチルなどのアルキル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシイソプロピル、4-ヒドロキシブチル、などのヒドロキシアルキル、2-ケトプロピル、6-ケトオクチルなどのケトアルキル、エトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシエチル、プロポキシプロピル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、2-(2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ)エチル、3,6,9,12-テトラ-オクタテトラゲニル、2-(2-エトキシエトキシ)ヘキシル、などの

ようなアルコキシおよび低級アルケノキシアルキルを包含する。前述の(ロ)置換基のアシル基とはプロピオニル、アセチルなどのようなものである。より望ましい置換基は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび $C_1 \sim C_6$ ヒドロキシアルキルである。

置換ポリアミンにおいては、置換基はそれを受容可能などんな原子にも見出される。置換原子、例えば置換窒素原子は幾何学的に非等価であるのが一般的で、その結果、本発明にその適用を見出す置換アミンは置換基が等価および/または非等価原子に位置しているモノーまたはポリ置換ポリアミンの混合物であつてよい。

本発明にその適用を見出す、より望ましいポリアミンはアルキレンジアミンを含むポリアルキレンポリアミンであり、例えばアルキル置換ポリアルキレンポリアミンのような置換ポリアミンを包含する。望ましくはアルキレン基は2乃至6個の炭素原子を含有し、窒素原子の間に2乃至3個の炭素原子があるのが好ましい。そのような基はエチレン、1, 2-プロピレン、2, 2-ジメチル

た前述の(ウ)、(ロ)、(イ)および(ハ)から選ばれた基で置換されたものでもよい。複素環は2-メチルピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1, 2-ビス-(N-ピペラジニル)エタン、およびN, N'-ビス(N-ピペラジニル)ピペラジン、2-メチルイミダゾリン3-アミノピペラジン、2-アミノピリジン、2-(3-アミノエチル)-3-ピロリン、3-アミノピロリジン、N-(3-アミノプロピル)-モルフォリンなどのようなピペラジン類によつて例示される。複素環のうち、ピペラジン類が所望のものである。

本発明の化合物を生成するために用いることができる典型的なポリアミンは以下のものを包含する。すなわち：

エチレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、1-3-プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、メチルアミノプロピレンジアミン、N-(ベータアミノエチル)ピペラジン、N, N'-ジ(ベータアミノエ

チル)ピペラジン、トリメチレンなどで例示される。そのようなポリアミンの例は、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジ(トリ-メチレン)トリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントトラミン、トリプロピレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、およびペンタエチレンヘキサミンを包含する。そのようなアミンは鎖状ポリアミンおよび前述の置換ポリアミンのような異性体にもわたり、ハイドロカルビル-置換ポリアミンを包含する。ポリアルキレンポリアミンのうち2~12個のアミン窒素および2~24個の炭素原子を含むものが特に望ましく、 $C_2 \sim C_8$ アルキレンポリアミンが最も望ましく、特に低級ポリアルキレンポリアミン、例えばエチレンジアミン、ジプロピレントリアミンなどがそうである。

ポリアミン成分はまた複素環式ポリアミン、複素環式置換アミンおよび置換複素環式化合物を含んでいてよいが、この時複素環は炭素および/または窒素を含む1以上の5~6員環より成る。このような複素環は飽和または不飽和でもよく、ま

た(ピペラジン、N, N'-ジ(ベータアミノエチル)-イミダゾリド-2, N-(ベータアミノエチル)エタン-1, 2-ジアミン、1, 3, 6, 9-テトラアミノオクタデカン、1, 3, 6-トリアミノ-9-オクタデカン、N-(ベータアミノエチル)ジエタノールアミン、N-メチル-1, 2-プロパン-ジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)-エタノール、2-[2-(2-アミノエチルアミノ)エチルアミノ]-エタノール。

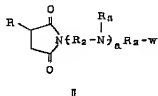
好ましいポリアミンの他の群はプロピレンアミン、(ビスアミノプロピルエチレンジアミン)である。プロピレンアミンはアクリロニトリルとエチレンジアミン、例えば式 $H_2N(CH_2CH_2NH)_zH$ (式中、 z は1乃至5の整数)を有するエチレンジアミンとの反応および引続いて行なわれる生成中間体の水素化によつて調製される。従つてエチレンジアミンとアクリロニトリルから調製される生成物は $H_2N(CH_2)_nNH(CH_2)_2NH(CH_2)_nNH_2$ となる。

多くの場合、本発明のこはく酸イミドの製造の

酸の反応物として用いられるポリアミンは単一化合物でなく、一つ以上の化合物が大部分であるが、その平均組成をもつて示されている化合物である。例えばアジリジンの重合またはジクロロエチレンとアンモニウムとの反応によつて調製されるテトラエチレンペンタミンは低級および高級アミン族を両方とも、例えばトリエチレンテトラミン、置換ピペラジンおよびペンタエチレンヘキサミンを有するが、組成は主としてテトラエチレンペンタミンであり全アミン組成物の実験式もテトラエチレンペンタミンのそれに極めて近似する。最後に、本発明に用いられるこはく酸の調製においてはポリアミンのいろいろな窒素原子は幾何学的には等価でないが、幾つかの置換異性体が可能であり、最終製品の中に含まれるポリアミン調製方法及とその反応はサイジウィック (Sidgwick) 著の「窒素の有機化学」、クラarendonプレス (Clarendon Press)、オックスフォード (Oxford)、1966年；ノラー (Noller) 著「有機化合物の化学」、サウンダーズ (Saunders) 刊、フィラデルフィア、

剤のモル比を制御することによつて達成することができる。例えば主としてモノ-またはビス-こはく酸イミドより成る製品はポリアミンと無水こはく酸のモル比を制御することによつて調製することができる。従つて、1モルのポリアミンが1モルのアルケニルまたはアルキル置換無水こはく酸と反応されるならば、主としてモノ-こはく酸イミドより成る製品が調製される。もし2モルのアルケニルまたはアルキル置換無水こはく酸がポリアミン1モルと反応されるならば、ビス-こはく酸イミドが調製される。高級同族体も同様に調製することができる。

本発明の方法において用いられるポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの特に望ましい族は式Ⅱ：



第2版、1957年；およびカーター-オスマー (Kirk-Othmer) 著の「化学技術百科 (Encyclopedia of Chemical Technology)」第2版、特に第2巻、ページ99~116に詳述してある。

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを生成するポリアミンとアルケニルまたはアルキル無水こはく酸との反応は当技術分野において周知であり、米国特許第2,992,708号；第3,018,291号；第3,024,237号；第3,100,673号；第3,219,666号；第3,172,892号および第3,272,746号に開示されている。上記の特許がアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの調製を開示する参考文献として本明細書中に入れられる。

上記のように、「ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド」なる語はポリアミノアルケニルまたはアルキルモノ-とビス-こはく酸イミドとの両方を指したアルケニルまたはアルキルポリこはく酸イミドの高級同族体をも指すものである。ビス-および高級同族体の調製は反応

(式中、Rは10乃至300個の炭素原子のアルケニルまたはアルキルであり、R2は炭素原子2乃至10個のアルキレンで、R3は水素、低級アルキルまたは低級ヒドロキシルアルキル、aは0乃至10の整数、またwは-NH2かあるいは式Ⅲ：



(式中Rは炭素原子10乃至300個のアルケニルまたはアルキルである)の族を代表するが、ただし、wが上記の式Ⅲの族である時には、aはゼロでなく少なくともR3の一つが水素である)によつて代表することができる。

上記に示されるように、こはく酸イミドを調製するのに用いられるポリアミンは多くの場合式Ⅱで示される平均組成を有する異つた化合物の混合物である。従つて式Ⅱにおいては、R2とR3のそれぞれは他のR2とR3と同一でもよく異つていてもよい。

望ましくは、Rはアルケニルまたはアルキル基であり、炭素原子10乃至200個が好ましく、最も好ましくは炭素原子20乃至100個である。

R₂は炭素原子2乃至6個のアルキレンであるのが望ましく、最も望ましいのはエチレンかプロピレンかである。

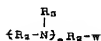
R₃は水素であるのが望ましい。

aは望ましくは1乃至6の整数である。

式IIにおいてもポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドは三つの基本部分から成っていると便宜上見なすことができる。すなわち、アルケニルまたはアルキル部分R、式：



によつて代表されるこはく酸イミド部分、および

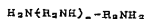


B 一つ以上の窒素原子がハイドロカルビル オキシカルボニル、ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニル、またはヒドロキシボリ (オキシアルキレン) オキシカルボニルと置換されているポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド

ポリアミノ部分の一つ以上の窒素原子がハイドロカルビル オキシカルボニルまたはヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドが環式カーボネートとの反応、直鎖モノ-またはポリ-カーボネートとの反応、または好適なクロロフオーメートとの反応によつて調製することができる。なお、このハイドロカルビル基は1乃至約20個の炭素原子を含有し、上記ヒドロキシハイドロカルビル基は2乃至約20個の炭素原子を含有する。ヒドロキシボリ- (オキシアルキレン) オキシカルボニルは好適なクロロフオーメートとの反応で生成することができる。このように作られる製品は有効な潤滑油および燃料

によつて代表されるポリアミノ部分からである。

本発明に用いられる望ましいアルキレンポリアミンは一般に式：



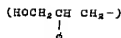
(式中、R₂は炭素原子2乃至10個のアルキレン部分であり、aは約0乃至10の整数)によつて一般に代表される。しかし、これらアルキレンポリアミンの調製においては単一化合物が生成されず、ピペラジンのような環式複素環がアルキレンジアミンの中にある程度含まれることがある。

用分散剤浄添加剤である。

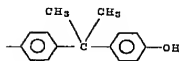
本発明のハイドロカルビル オキシカルボニル成分を記述するのに用いられるハイドロカルビルは脂肪族、芳香族またはこれらの組合せ、例えばアラルキルであり得る炭素と水素より成る有機基を指す。このハイドロカルビル基は約1乃至20個の炭素原子、望ましくは2乃至10個の炭素原子、また最も望ましくは2乃至7個の炭素原子を含有する。好適なハイドロカルビル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、などのアルキル、プロピニル、イソブテニル、ヘキシニル、オクテニル、などのアルケニル、ベンジルおよび類似物のようなアラルキル、フェニル、ナフチルおよび類似物のようなアリールである。

本発明のヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニル成分を記述するのに用いられるヒドロキシ置換ハイドロカルビル基は、1乃至6個のヒドロキシ基、望ましくは1乃至3個、より望ましくは1乃至2個のヒドロキシ基、そして最も望

ましくは1個のヒドロキシ基を含有する炭素と水素より成る有機基を指す。幾つかのケトンおよびアルデヒド基がこれらヒドロキシ置換ヒドロカルビルに存在していることも可能である。望ましい態様においては、このヒドロキシヒドロカルビル基はこれらヒドロキシ置換ヒドロカルビル基を含有していない。このヒドロキシ置換ヒドロカルビル基は2乃至20個の炭素原子、望ましくは2乃至10個の炭素原子最も望ましくは2乃至7個の炭素原子を含む。好適なヒドロキシヒドロカルビル基は2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシシソプロピル、4-ヒドロキシブチル、6-ヒドロキシヘキシル、2, 3-ジヒドロキシプロピルおよび類似物のようなヒドロキシアルキルである。幾つかのヒドロキシアルキルはまた3-ヒドロキシプロピレン ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) のように「ヒドロキシアルキレン」と名付けられてもよく、上記に定義のヒドロキシアルキルなる語の中に含まれる。他の好適なヒドロキシヒドロカルビル基は3-ヒドロキシ-2-フェニルプロピル

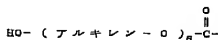


1-ヒドロキシ-4, 4'-ジフェニレンジメチルメタン



および類似物のようなヒドロキシアルキルである。

本発明のヒドロキシポリ(オキシアルキレン)オキシカルボニル成分を記述するのに使われるヒドロキシポリ(オキシアルキレン)は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ オキシアルキレン単位を2乃至30個含有するポリマーを指し、式：



(式中、アルキレンは $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキレン基であり、 n は2乃至30の整数である)によつて代表

することができる。

B(1) 環式カーボネート

こはく酸イミドの一つ以上の窒素がヒドロキシヒドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと環式カーボネートとの反応によつて開裂される。この反応は、環式カーボネートとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとの反応を起させるに十分な温度にて行なわれる。特に、約 0°C 乃至約 250°C の反応温度がより望ましく、約 100°C 乃至 200°C の温度(乃至 180°C の温度)がより望ましく、また 150°C が最も望ましい。

反応はきれいに行なわれる。すなわち、アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと環式カーボネートはともに適当な比で混ぜ合わされ、酸触媒なれどもあるいは酸、塩基またはルイス酸触媒の存在のもとでもよく、次いで反応温度で撹拌される。好適な触媒は例えばリン酸、3弗化ボロン、アルキルまたはアリールスルホン酸、アルカリまた

はアルカリンカーボネートを言ふ。

別法としては、この反応は希釈剤中で行うことができる。例えば反応物はトルエン、キシレン、油または類似物のような群族中で混ぜられ、次いで反応温度で撹拌されてもよい。反応の完結後、揮発性成分を放散してよい。希釈剤が用いられる時には、それが反応物や生成する製品に不活性であることが望ましく、そして効果的撹拌を起すに十分な量だけ用いられるのが一般的である。

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドに含まれていることがある水は反応の前あるいはその間に反応系から共沸あるいは蒸留によつて除去してもよい。反応完結後、系は高温(100°C 乃至 250°C)減圧下で放散され、製品中に存在している揮発性成分を除去してよい。

上記方法の他の態様は、アルケニルまたはアルキル加水こはく酸とポリアミンが系の前段で凝加され、有機カーボネートが系のより後段で加えられる連続系である。

そのような連続系では、アルケニルまたはアル

キル無水とは、酸とポリアミンの混合がなされた後のどんな時間においても有機カーボネートを添加してよい。アルケニルまたはアルキル無水とは、酸とポリアミンとの混合後2時間以内に有機カーボネートが添加されるのが望ましく、それもアミンの大部分がこの無水物と反応した後のほうが望ましい。

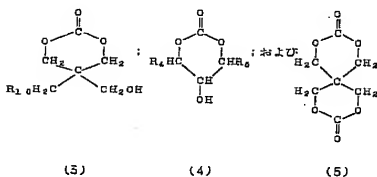
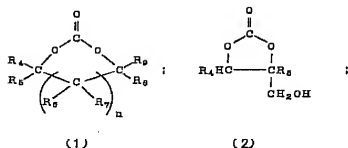
連続系では反応温度は反応効率を最大にするように調整することができる。従つて、アルキルまたはアルケニル無水とは、酸とポリアミンとの反応に用いられる温度は、この生成物を環式カーボネートと反応させるために維持している温度と同一でもあるいは異つていてもよい。このような連続系では反応温度は一般に0〜250℃の間、望ましくは125〜200℃の間、そして最も望ましくは150〜180℃の間である。従つて、本発明の他の面は(4)アルケニルまたはアルキル無水とは、酸をポリアミンと反応させるに十分な温度で接触させること、および(5)次に上記の(4)の生成物を環式カーボネートと反応させるに十分な温度

で接触させることより成る連続法である。

本発明の方法に用いられる環式カーボネート：ポリアミノアルケニルまたはアルキルとは、酸イミドの塩基性アミン鹽基のモル比は一般に約0.2：1乃至約10：1の範囲である。もつとも約0.5：1乃至約5：1であるのが望ましく、より望ましくは1：1乃至3：1で、また他の望ましい値では2：1である。

この反応は一般に0.5乃至10時間で完結する。

望ましい環式カーボネートは、



(式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は水素または炭素原子1〜2個の低級アルキル基から独立的に選ばれ、 R_{10} は水素かヒドロキシ基であり、 n は0または1の整数である)を包含する。

本発明に用いられる望ましい環式カーボネートは上記の式(1)のものである。望ましい R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は水素かメチル基である。最も望ましくは、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は n が1の時には水素である。 R_7 は最も望ましくは水素またはメチル基であり、一方 R_4 、 R_5 および R_9 は n がゼロの時水素である。

以下は本発明に用いられる好適な環式カーボネートの例である。すなわち

1、3-ジオキサソラン-2-ワン(oxa) (エチレンカーボネート)；4-メチル-1, 3-ジオキサソラン-2-ワン(プロピレンカーボネート)；4-ハイドロキシメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-ワン；4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-ワン；4-エチル-1, 3-ジオキサソラン-2-ワン；4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-ワン；4-メチル-5-エチル-1, 3-ジオキサソラン-2-ワン；4-5-ジエチル-1, 3-ジオキサソラン-2-ワン；4, 4-ジエチル-1, 3-ジオキサソラン-2-ワン；4-4-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-ワン；5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-ワン；5, 5-ジハイドロキシメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-ワン；5-メチル-1, 3-ジオキサソラン-2-ワン；4-メチル-1, 3-ジオキサソラン-2-ワン；5-ハイドロキシ-1, 3-ジオキサソラン-

2-ワン；5-ハイドロキシメチル-5-メチル-1，3-ジオキサソラン-2-ワン；5，5-ジエチル-1，3-ジオキサソラン-2-ワン；5-メチル-5-プロピル-1，3-ジオキサソラン-2-ワン；4，6-ジメチル-1，3-ジオキサソラン-2-ワン；4，4，6-トリメチル-1，3-ジオキサソラン-2-ワン及びビスボロ〔1，3-オキサ-2-シクロヘキサノン-5，5'-1'，3'-オキサ-2'-シクロヘキサノン〕。他の好適な環式カーボネートはソルビトール、グルコース、フラクトース、ガラクトースおよび類似物のような糖類から、また $C_{11} \sim C_{20}$ オレフィンから調製のビスコナルジオールから当技術分野に熟知の方法によつて調製することができる。

これら環式カーボネートの幾つかは1，3-ジオキサソラン-2-ワンまたは4-メチル-1，3-ジオキサソラン-2-ワンのように商業的に入手可能である。環式カーボネートは既知の反応によつて容易に調製することができる。例えば、ホスゲンと好適なアルファアルカンジオールまたはア

ルカン-1，3-ジオールとの反応は本発明の範囲の使用に供するカーボネートを生成する。例えば本明細書中に参考として引用されている米国特許第4,115,206号のように。

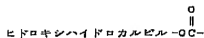
同様に、本発明に有用な環式カーボネートは好適なアルファアルカンジオールまたはアルカン-1，3-ジオールと例えばジエチルカーボネートとエステル交換条件下においてエステル交換することによつて調製することができる。例えば、環式カーボネートの調製を教示するものとして本明細中に引用されている米国特許第4,384,115号および第4,423,205号を参照のこと。

本明細書に用いられている「アルファアルカンジオール」なる語は、置換位がお互いに隣接している二つのヒドロキシ置換基を有しているアルカン基を意味する。アルファアルカンジオールの例は1，2-プロパンジオール、2，3-ブタンジオールおよび類似物を包含する。

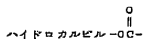
「アルカン-1，3-ジオール」なる語は置換位がベータ位である二つのヒドロキシ置換基を

有するアルカン基を意味する。つまり、ヒドロキシ置換炭素原子の間にメチレンまたは置換メチレン基部分がある。アルカン-1，3-ジオールの例はプロパン-1，3-ジオール、ペンタン-2，4-ジオールおよび類似物を包含する。

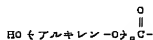
本明細書に用いられている「ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニル」なる語は基：



を指す。「ハイドロカルビル オキシカルボニル」は基：

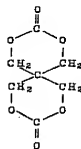


を指し、また「ヒドロキシボリ (オキシアルキレン) オキシカルボニル」は基：



を指す。

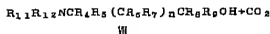
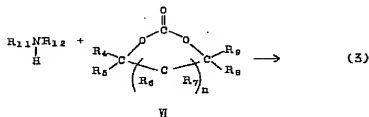
本明細書に用いられる「スピロ〔1，3-オキサ-2-シクロヘキサノン-5，5'-1'，3'-オキサ-2'-シクロヘキサノン〕」は基：



を意味する。

本明細書に用いられる環式カーボネート（またはクロロカーボネートまたは鎖式カーボネート）のボリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性置換基に対するモル荷とは、反応に用いられる環式カーボネート（またはクロロカーボネートまたは鎖式カーボネート）のモル荷がこはく酸イミドに含まれている塩基性置換基の理論的数に

第2の場合において拘束第2級アミンのような拘束塩基は当量の同じ環式カーボネートと反応して反応式(3)において下に示されるようにCO₂を放出してヒドロキシアルキレンアミン結合を生成する。



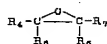
式中、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₁およびnは上に定義したものであり、R₁₂はアミンを拘束するアルキルまたはアルキレン結合である。反応(1)のカーバメート生成物と違って、反応(2)のヒドロキシアルキレンアミン生成物はその塩基性を保持している。これらヒドロキシアルキレン

カーバメートを反応させることによつて調製される反応生成物はA₁V値ゼロを示すはずである。つまり、ポリアミン部分中の塩基性アミンがすべて非塩基性のカーバメートに転換されたのである。

しかし前記したように、トリエチレンテトラミンおよびテトラエチレンペンタアミン(例えばテトラエチレンペンタアミン-TTEPAおよびトリエチレンテトラミン-TETA)のようなアルキレンポリアミンは塩基性窒素量の30%ものほのほろアミン(ピペラジンなど)を含有する。本発明者はどんな理論にも限定することを望まないけれども、これらほろアミンは、塩基性ではあるけれども、カーボネートとの反応性はないということが信じられている。従つて反応が前記(1)の反応式に従つてのみ進むにしても、最初のA₁Vの約30%のA₁Vが最終生成物に保持され得る。それにしても、製品中のA₁Vが極めて小さくなることは反応生成物中の実質的な部分がカルバミン酸エステルを含有しているという顕著な証拠である。

要點、塩基性窒素それぞれに対して略当量のエ

アミン誘導体、Ⅱ(a=0の時)は、式：



Ⅱ

の置換エチレンオキサイドをアルキレンまたはアルキルこはく酸イミドへ添加することによつて生成される物に類似していると信じられている。なお式中、R₄、R₅、R₆およびR₇は前記に定義された通りである。(例えば米国特許第3,367,943号および第3,377,111号を参照)。

理論的には、第1および第2アミンのみがこはく酸イミドのポリアミン部分に用いられているならば、カーバメート反応が反応(1)に従うか反応(2)に従うかの決定はA₁V(アルカリ価、試料1グラム中のKOH、ミリグラムとして表される塩基の量を示す)を観測することによつて行うことができる。従つて反応がすべて上記(1)に従つて進むならばそれぞれの塩基性窒素に対して当量のカル

ブレンカーバメートを添加することは、モノこはく酸イミド(1)、ビスこはく酸イミド(2)およびモノこはく酸イミド(3)に対するA₁Vを非常に低下させる。これは、最初の当量エチレンカーボネートの実質的な部分がこはく酸イミドに加えられて、反応(1)を経てヒドロキシヒドロカルビルカルバミン酸エステルを生じていることを示している。

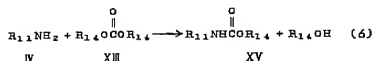
1. こはく酸イミド(1)はトリエチレンテトラミン(TETA)とポリイソブチル無水こはく酸(平均分子量=1050)との反応生成物でありTETAのポリイソブチル無水こはく酸に対するモル荷は0.9である。次に希釈油が添加され、約50%濃度の活性物が得られる。
2. こはく酸イミド(2)はテトラエチレンペンタアミン(TTEPA)とポリイソブチル無水こはく酸(平均分子量=1050)との反応生成物である。ポリイソブチル無水こはく酸に対するTTEPAのモル荷は0.5であり、ビスこはく酸イミドを生成させる。希釈油が次に添加され

期待される。

ある場合には、これらの反応で生成されたカルバミン酸エステルの比率を増大することが望ましいこともある。これは、温度や環式カーボネートの加水速度のような反応条件を変えること、あるいは第1級アミンを大きな百分率で有するポリアミンを用いることによって達成することができる。他の方法はアルキル置換（すなわち R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 または R_6 の一つ以上がアルキル基）またはヒドロキシアルキル置換カーボネートを用いることである。さらに他の方法は6員環の環式カーボネートを用いることであろう。

B(2) 直鎖式モノ-またはポリカーボネート

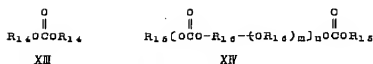
直鎖カーボネートはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと反応してカーバメートを生ずる。好適な直鎖カーボネートは式 XIII のモノカーボネートと式 XIV のポリカーボネートを共に含む：



（式中、 R_{11} と R_{14} は前記のように定義されたもの）のように反応すると信じられている。

反応(6)はモノカーボネートとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドと接触させることによって行われる。反応はモノカーボネートとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとの反応を速に十分な温度にて行われる。特に約 100°C 乃至約 250°C の反応温度が望ましく、約 150°C 乃至 250°C の温度が最も望ましい。

反応はきれいに進行することができる。すなわち、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとカーボネートの両方共に適当な比率で、単独でもよく、または酸、塩基またはルイス酸の存在下でもよく、一緒にされ、欠いで反応温度で攪拌される。好適な溶媒の例は、例えばリン酸、3



式中、 R_{14} は炭素原子 1 乃至約 20 個の独立的なハイドロカルビル基で、 R_{18} は炭素原子 2 乃至 20 個のヒドロキシハイドロカルビル基で、 R_{18} は炭素原子 2 乃至 20 個の 2 個のハイドロカルビル基であり、 m は 0 乃至 10 以上の整数であり、 n は 1 乃至 200 の整数である。

望ましくは、 R_{14} は炭素原子 1 乃至 10 個のハイドロカルビルであり、 R_{18} は炭素原子 2 乃至 10 個のヒドロキシハイドロカルビルであり、 R_{18} は炭素原子 2 乃至 10 個の 2 個ハイドロカルビル基であり、そして n は望ましくは 1 乃至 100 の整数であり、最も望ましくは 1 乃至 10 である。

モノカーボネート、XIII はポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの第 1 級または第 2 級アミンと反応し、同時にアルコール、 $R_{14}OH$ を放出しながら以下の反応式(6)：

非化ボロン、アルキルまたはアリールスルホン酸、アルカリまたはアルカリンカーボネートを包含する。

別法としては、この反応は希釈剤で行うこともできる。例えば、この反応物はトルエン、キシレン、油または類似物のような溶媒中で一緒にし、欠いで反応温度で攪拌することができる。反応の完結後に揮発性成分を追いつ出すことができる。希釈剤が用いられる時には、それは反応物および生成した製品に対して不活性であることが望ましく、また効果的な攪拌が可能となるように十分な量で用いることが一般的である。

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド中に存在している可能性のある水は、共沸または蒸留法を用いて反応の前または反応中のいずれかに反応系から除去することができる。反応完結後に系は高温（ 100°C 乃至 200°C ）および減圧下にさらされ、製品中に存在している可能性のある揮発性成分を除去することができる。

上の方法の他の変換は、アルケニルまたはアル

されて、前記の式Xと同様なヒドロキシポリオキシアルキレン誘導体を生成することができる。

反応(7)はポリカーボネートXIVとポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド、IVとの反応を起すに十分な温度で行なわれる。特に、約0℃乃至約250℃の反応温度が望ましく、約100℃乃至200℃の温度が最も望ましい。

反応はきれに行うことができる。すなわちポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドとポリカーボネートがともに適当な比率で一緒にされ、単独でもよくまたは酸、塩基またはルイス酸触媒のような触媒の存在下でもよいが、次いで反応温度で攪拌される。好適な触媒の例は、例えばリン酸、3弗化ボロン、アルキルまたはアリールスルホン酸、アルカリまたはアルカリカーボネートを包含する。

別法としては、反応を希釈剤中で行うことができる。例えば、反応物はトルエン、キシレン、油または類似物のような溶媒中で一緒にすることができる。反応完了後揮発性成分を放散することが

できる。希釈剤が用いられる時には、それは反応物および生成する製品に対して望ましくは不活性であり、一般には効果的な攪拌を確保するのに十分な量だけ用いられる。

ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド中に存在している可能性のある水は、共沸または蒸留を用いて反応の前または反応中のいずれかに反応系から除去することができる。反応完了後は系は高温(100℃乃至250℃)および減圧下にさらされ、製品中に存在している可能性のある揮発性成分を除去することができる。

上記の方法の別の態様は、アルケニルまたはアルキル無水こはく酸とポリアミンは流れの前段に添加されるが一方ポリカーボネートは系のより下流側において加えられる、連続流れの系である。

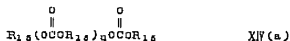
本発明の方法に用いられるポリカーボネートのそれぞれのカーボネート単位の、ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの塩基性アミン塩基に対するモル比は一般には約0.1:1乃至約5:1の範囲である。もつとも約0.5:1乃至

約1:1が望ましいけれども。

反応は一般に0.5乃至10時間以内から完結する。

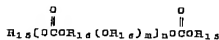
好適なポリカーボネートは米国特許第4,423,205号に記載のように調製することができる。この特許はポリカーボネートの調製法を教示するものとして本明細書中に参考文献として引用する。

式XIVのポリカーボネートの調製においてエチレングリコール、プロピレングリコールおよび類似物のような好適なヒドロカルビルグリコールの過剰がエステル交換条件下にジエチルカーボネートのようなジハイドロカルビルカーボネートへ添加され、式XIV(a)のポリカーボネート(すなわち $m=0$)を理論的に製造する。



しかし実際には、炭酸ガスがこの反応中に発生し生成するポリカーボネートも以下に示されるよう

なオキシハイドロカルビルを幾つか含有する。

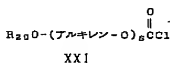
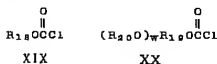


なお式中、 m は一般に0乃至10またはそれ以上の整数であり、ヒドロカルビルは用いられたヒドロカルビルグリコールから誘導されるものである。 n 個のカーボネート単位の間のオキシハイドロカルビル含有量はカーボネート単位毎に異なる。

本発明に使用するのに望ましいポリカーボネートは R_{15} がヒドロキシアルキレン基で、 R_{16} がアルキレン基であつてアルキレンが炭素原子2乃至10個、望ましくは2乃至5個のものである。他の望ましいポリカーボネートは R_{15} が $\text{HO}-\text{アリール}-\text{R}_{17}-\text{アリール}-\text{R}_{17}$ で R_{16} が $-\text{アリール}-\text{R}_{17}-\text{アリール}-$ で R_{17} が炭素原子2乃至5個のアルキレンでアリールは C_6 乃至 C_{10} のアリールである。好適なアリールはベンジルおよびナフチルを含む。

B (3) クロロホーメート

クロロホーメートおよび他のハロホーメートはポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドの第1級または第2級アミン塩素と反応してカーボネートを生産する。好適なクロロホーメートは以下の式 XIX のヒドロカルビルクロロホーメート以下の式 XX のヒドロキシ保護ヒドロカルビルクロロホーメートおよび式 XXI のヒドロキシ保護ポリ(オキシアルキレン)クロロホーメート:

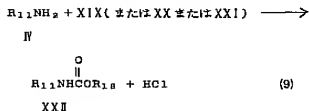


ここで式中 w は 1 乃至 6 の整数、 R_{18} は炭素原子 1 乃至 20 個のヒドロカルビル、 R_{19} は炭素原子 2 乃至 20 個のヒドロカルビル、 R_{20} はヒド

ロカルビルアセテート、トルエン、キシレン、油および類似物を含む。ピリジン、トリエチルアミンおよび類似物のような有機塩基を発生した酸を除去するためにこの反応に添加することができる。しかし、望ましくは、塩基の添加の必要性がなくなるように反応完結後に反応溶液をアルカリ水 (pH 8~9) またはアルカリ塩水 (pH 8~9) で洗浄することによって発生した酸が除去されることである。反応は一般に -78°C 乃至 50°C、望ましくは 0°C 乃至 30°C で行なわれる。しかし、クロロホーメート XX または XXI が用いられ、保護 R_{20} 基がトリクロロアセテートである時は、低温、つまり -78°C 乃至 0°C を用いると副生物が生産するのを防止する助けになるので、この目的のためには望ましい可能性がある。反応は一般には 0.5 乃至 24 時間内から完結する。しかし、アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドのポリアミノ部分がヒドロキシアルキル置換基を含有しているならば、反応 (9) を十分に低い温度で行い、クロロホーメートとヒドロキシ基が反応してカーボネートが

ロキシ保護基、アルキレンは $\text{C}_2\sim\text{C}_8$ のアルキレン基、そして g は 2 乃至 30、望ましくは 2 乃至 20 の整数。

式 XIX、XX および XXI のクロロホーメートは第1級または第2級アミンと反応して以下の反応式 (9) :



(式中、 R_{11} と R_{18} は前に定義した通り) に示されるようにカーボネートを生産する。

反応 (9) はクロロホーメート XIX (または XX または XXI) をポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド、II と接触させることによつて行なわれる。反応はそのまゝあるいは好適な不活性希釈剤中で行うことができる。好適な希釈剤

生成することを防止するのが望ましい。一般的には、-78°C 乃至 0°C の温度はこのカーボネート生成を最小限にするのに十分低いものである。いづれにしても、クロロホーメート反応の間ヒドロキシアルキル基からそのようにして生成したカーボネートはこはく酸イミドの第1または第2アミノ塩素と反応するか、あるいはエステル交換条件下でアルカノール (例えばエタノール) で生成物を後処理することによつて容易に除去することができる。

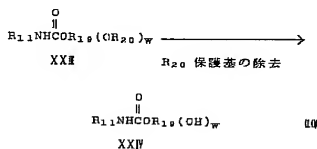
水洗浄後、生成物はクロマトグラフィー、蒸留などのような従来の技法によつて、さらに単離することができるが、付加的な単離をすることなく反応 (9) に用いることもできる。

クロロホーメート、XX および XXI に用いられるヒドロキシ保護基 R_{20} は、反応条件下でクロロホーメートまたはこはく酸イミドのアミンと反応する官能性を含まないヒドロキシ保護基なら許容できる。好適な保護基はベンジル、カルボベンゾキシ、



トリクロロアセナル $(\text{CCl}_3\text{C}-)$ および類似物を含

む。特定の保護基が何人であるかは、反応(9)の完結後にヒドロキシ基から容易に除去し得るかぎり決して臨界的でない。例えばトリクロロアセナルはアルカリ塩水洗浄(pH 8~9)によつて、またはジアルキルアミンの添加(例えば、反応媒体中ヘジメチルアミンまたはジ-*n*-ブチルアミンを)によつて、またはpH 9~10で水を約30%含有するテトラヒドロフランの水溶液によつて、以下の反応(10)：



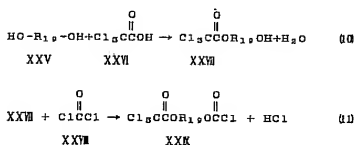
一般に、ポリアミノアルケニルまたはアルキルニはく酸イミドにおける最大カーバメート生成はクロロホーメート対アルケニルまたはアルキルニはく酸イミドの理論的塩基性当量のモル比0.7:1乃至約1:1を採用することによつて得られる。ある場合はクロロホーメートをわずかに過剰にすることによつて反応速度を増大させることができる。

式 XIX の好適なクロロホーメートはホスゲンとの反応によつて対応するアルコールから調製された C₁ 乃至 C₂₀ アルキルクロロホーメートを包含する。アルコールは商業的に市販されているものでも、あるいは熟知の技法によつて対応するカルボキシル酸の還元によつて容易に調製してもよい。

式 XX (w=1) の好適なクロロホーメートは下記の反応(10)及び(11)に示されるように調製することができる。これらの反応においては保護基 R²⁰ はトリクロロアセナルではあるが、他の好適な保護基も同様に用いることができることも理解される。

に示されるような反応の完結の際に行うことによつて除去することができる。より極端な反応条件(すなわち、より高温またはpH > 9~10)になると生成物の分解が起ることになる。他の R₂₀ 保護基の除去は当技術において周知である。例えばベンジルおよびカルボベンゾキシル保護基は、炭素上のパラジウムのような好適な触媒を用いる水素化によつて容易に除去することができる。同様にカルボベンゾキシル保護基も三弗化酢酸によつて容易に除去される。

付加的なクロロホーメート、XIX、XX、または XXI が反応に加えられると、ポリアミノアルケニルまたはアルキルニはく酸イミドの第1級または第2級アミンと反応し、これらをカーバメートへと転化する。望ましくは、少なくとも20%の第1級および第2級アミンをカーバメートへ転化することで、より望ましくは第1級および第2級アミンの少なくとも50%をカーバメートへ転化させることで、最も望ましくは全ての第1級および第2級アミンをカーバメートにすることである。



なお式中、R₁₉ は前に定義した通りである。

反応(10)は従来のエステル化反応であり、ジオール、XXV を酸 XXVI と一緒にしてモノエステル XXVII を生成させることによつて行なわれる。ジエステルの生成を防止するために、過剰のジオール、XXV が採用される。一般には、酸の当量あたり1.1乃至4当量のジオール、XXV、望ましくは2当量が反応(10)に用いられる。より大きい過剰分を用いることもできるが、反応は単独でもあるいはトルエンやベンゼン及び類似物のような好適な希釈剤中で用いることもできる。反応中に発生する水は、ディーン-スターク (Dean-Stark) 捕集器によつて容易に除去することができる。製品エ

ステル、XXVIIはクロマトグラフィー、濾過などの従来の技法によつて単離することができる。

別法としては、モノエステル、XXVIはグリコールXXVのジエステルを作り次いで一方のエステルをアルコールに加水分解し、モノエステルXXVIIを生成させることによつて調製することもできる。

反応IIIはトルエン、ベンゼンなどのような好適な不活性希釈剤にエステル、XXVIを添加することによつて行われる。ホスゲン、XXVIIIが次いである時間で系に添加される。一般に過剰のホスゲンが用いられる。特に約1.1～2.5当量のホスゲンがエステル、XXVIの当量あたりに加えられる。反応は-10℃乃至10℃で行われ、一般には $\frac{1}{2}$ 乃至12時間内で完結する。副生物の生成を防止する必要があるならば、エステル、XXVIは過剰のホスゲンXXVIIIへゆつくり添加すればよい。クロロホルム、XXIXは蒸留のような常法によつて単離することができるが、望ましくは系を放散して不活性希釈剤を追いだすことであり、こうすることによつて発生した塩化水素ガスも除去される。製

品XXVIIと残りの希釈剤は次に上記反応(II)にそのまま用いられる。

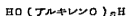
グリコール、XXVは商業的に市販のものでもよく、あるいは常法によつて容易に調製されたものでもよい。

Wが2以上の時、クロロホルム、XXIXは上記の反応(II)とIIIについて同様に調製される。しかし、ポリオールの水酸基が一つを除いて全部が保護されるべきであるので、これらの反応には過剰のポリオールは必要でないことが注記される。従つて、ポリオールが4個の水酸基を含有しているならば、それらのうちの個が保護されればよい。これは、トリクロ酢酸のような個の保護剤を使うことによつて達成される。別法としては、最初にテトラエステルを生成させ、次いでこれらエステル基の一つを水酸基へ加水分解しトリエステルを作ることによつてトリエステルを調製することができる。いずれの場合にしろ、混合物が両方の方法から得られ、所望の製品は常法(つまりクロマトグラフィー)によつ

て単離される。

ポリオールは市販のものであるか(グリセロール、ペンタエリスリトール、など)あるいは常法によつて容易に調製することができる。

式XXIのクロロホルムは前記反応(II)とIIIにおいてポリ(オキシアルキレン)グリコール、XXXを置換することによつて式XXのものから同様に調製することができる。



式中、アルキレンとsは前に定義した通り。

ポリ(オキシアルキレン)グリコール物質、XXXはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、及びペンチレンオキシドのような低級脂肪族オキシドの付加ポリマーであり、重合条件下においてエチレングリコール、プロピレングリコールのようなグリコールを用いて調製される。これらの物質は市販もされており、また容易に調製もされる。

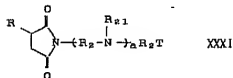
重合反応において、単独型のアルキレンオキシド、例えばプロピレンオキシドを用いることができるが、この場合生成物は単独ポリマー、例えばポリ(オキシプロピレン)プロパノールである。しかし、共重合体も等しく満足的なものであり、プロピレンとブチレンオキシドの混合物のようなアルキレンオキシドの混合物と水酸基含有化合物とを一緒にさせることによつて、ランダムポリマーが容易に調製される。オキシアルキレン単位の塊状重合体も本発明の実施に供するに満足的なポリ(オキシアルキレン)重合体を与える。

一般的に、ポリ(オキシアルキレン)ポリマーはポリマー鎖の長さが異なる化合物の混合物である。しかし、その性質は平均組成、平均分子量によつて代表されるポリマーのそれに極めて近似する。

アルケニルまたはアルキルこはく酸イミドのポリアミノ部分が水酸基アルキル置換基を含んでいないならば、このこはく酸イミドが塩基性強素を保持しているかぎりクロロアルカノール(例

えば、クロロエタノール)の誘加によつて本発明の酸性はく酸イミドにヒドロキシアルキル基を導入することができる。クロロアルカノールは塩基性塩素と反応してヒドロキシアルキル基を生成させる。この反応はある程度第4級の塩素生成物を作るが難加クロアルカノールの量を限定するような反応条件を制御することによつて最小限に押えることができる。

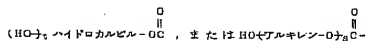
別法としては、ヒドロキシハイドロカルビルカーバメートはこはく酸イミドをCO₂の存在下エボキシドまたはハイドロカルビルヒドロキシクロライドと反応させることによつて調製することができる。従つて、クロホーモート、XIX、XX、またはXXIおよび前配式IIのポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを前記の反応において用いることによつて以下の式の化合物が生成される。



(式中、Rはハイドロカルビル、アルキレンで、aおよびbは上記に定義されたものである)である。ただしTが-NH₂または



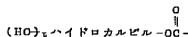
ならばaはゼロでなく、R₂₁は



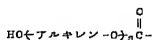
である。

望ましくはRは炭素原子約12乃至100個のアルケニルまたはアルキル；R₂は炭素原子2乃至6個のアルキレン；aは1乃至6の整数；R₂₁は

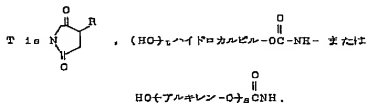
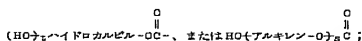
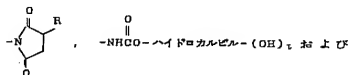
式中、Rは炭素原子10乃至300個のアルケニルまたはアルキル基で、R₂₁は水素、炭素原子1乃至6個の低級アルキル、炭素原子1乃至6個の低級ヒドロキシアルキル、



(式中、cは0乃至6の整数でハイドロカルビル基は炭素原子2乃至20個のハイドロカルビル基である)；および



(式中、アルキレン-OはC₂~C₈のオキシアルキレン基で、bは2乃至30の整数)であり、aは0乃至10の整数で、またTは-NH₂、



である。

望ましくはcは1乃至6の整数であり、より望ましくは1乃至3、最も望ましくは1である。2個のヒドロキシ基を有する炭素原子はヘミケタールで、容易に水を失ないケトン(またはアルデヒド)を生成する。本発明の目的のためには、cが2以上ならば、ヒドロキシ基は同一の炭素原子上についていない。さらにカーバメートについている炭素原子はヒドロキシで置換されることはあり得ない。なぜならそのようなヒドロキシ置換は出発物質であるアルコールXXV(cが1より大きいならばその対価物)がヘミケタールであることを

要し、これは本発明の範囲ではないからである。

本発明のさらに他の面においては、式 V、XVI、XXII のヒドロキシハイドロカルビルカーパメートおよび類似物は、式：



(式中、R は炭素原子約 10 乃至 300 のアルケニルまたはアルキル基) のアルケニルまたはアルキル無水とはく酸で後処理することができる。

反応は一般にヒドロキシハイドロカルビルカーパメートとアルケニルまたはアルキル無水とはく酸とを一緒にすることによつて行われる。反応はそのまゝの状態で行うことができるが、望ましくはトルエン、キシレン、油などの不活性希釈剤が用いられる。反応は一般に 50°乃至 250℃、望ましくは 100°〜200℃、最も望ましくは 150°〜180℃で行われ、一般には 1 時間以内乃至

24 時間内で完結する。反応完結後、系を高真空下で放熱し、製品中に存在しているかも知れない揮発性成分を除去することができる。

一般には、変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド当量あたりアルケニルまたはアルキル無水こはく酸約 0.1 乃至 1.5 当量が用いられる。ただし、望ましくは約 0.5 乃至 1.0 当量であるが。ある場合にはより多い量 (>1.5 当量) を用いることがある。

本発明の変性こはく酸イミドはボロン酸または他の同様なボロン化合物との反応により、本発明の範囲の用途を有するボロン化分散剤を生成させることができる。ボロン酸に加えて、好適なボロン化合物の例は酸化ボロン、ハロゲン化ボロン、ボロン酸のエステルを包含する。一般に変性こはく酸イミドに対して 0.1 当量乃至 10 当量のボロン化合物を用いることができる。

本発明の変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドは潤滑油に用いられる時分散清浄剤として有用である。このように用いられる

時、変性ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド添加剤は全組成に対して 0.2 乃至 10 重量パーセントの割合で通常存在し、望ましくは約 0.5 乃至 5 重量パーセントである。本発明の添加組成物に用いられる潤滑油は潤滑粘度を有する鉱油または合成油でよく、望ましくは内燃機関のシリンダーに用いて好適なものである。シリンダー用潤滑油は約 1300 センチストークス、0°F 乃至 2.27 センチストークス、210°F (99°C) なる粘度を有するのが通常である。潤滑油は合成あるいは天然の源から誘導されたもののいずれでもよい。本発明の基礎油として用いられる鉱油は、パラフィン系、ナフテン系、および潤滑油組成物に通常用いられる他の油を含む。合成油は炭化水素合成油および合成エステルを包含する。有用な合成炭化水素油は適当な粘度を有するアルファオレフィンの低級ポリマーを含む。特に有用なのは 1-デセン三量体のような $C_{30} \sim C_{12}$ アルファオレフィンの水素化低級オリゴマーである。同様にジドデシルベンゼンのような適当な粘

度を有するアルキルベンゼンも用いることができる。有用な合成エステルには、モノヒドロキシアルカンールおよびポリオールは勿論、モノカルボン酸およびポリカルボン酸のエステルが含まれる。代表的な例は、ジドデシルアジペート、ペンタエリスリトールテトラカプロエート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジラウリルセバケートおよび類似物である。モノおよびジカルボン酸またはモノおよびジヒドロキシアルカンールの混合物から調製される複合エステルもまた用いることができる。

炭化水素油と合成油との混合物もまた有用である。例えば、10〜25 重量パーセントの水素化 1-デセン三量体と 75〜90 重量パーセントの 150 SUS (100°F) 鉱油との混合物は潤滑油のすぐれた基剤となる。

添加剤の混合物もまた本発明の範囲である。本発明の混合物は約 90 乃至 100 重量パーセントの潤滑粘度保持潤滑油と約 10 乃至 90 重量パーセントの本発明複合添加剤を通常包含する。典型的

には、炭縮物は出荷および貯蔵の際に扱いやすくするために十分な希釈剤を含有する。炭縮物に対する好適な希釈剤は不活性な希釈剤、望ましくは、潤滑粘度の油を包含し、そのため炭縮物は潤滑油組成物を調製するために潤滑油と容易に混ぜ合わされるようになっていゝ。希釈剤として用いられ得るに好適な潤滑油は典型的には100°F(38°C)において約35乃至約500センチポイズンバーサルセカンド(SUS)の範囲の粘度を有している。もつとも潤滑油粘度の油も用いることができるが、

本処方に存在してもよい他の添加剤は錆防止剤、泡防止剤、腐食防止剤、金属不活性剤、流動点低下剤、耐酸化剤、および多くの他の周知の添加剤を包含する。

本発明の炭性こはく酸イミドは油圧流体、船用クランクケース潤滑剤および類似物の分散清浄剤として用いることもまた考慮されている。そのように用いられる時にはこの炭性こはく酸イミドは油に対して約0.1乃至10重量パーセントの割合で添加される。望ましくは、0.5乃至5重量パー

セント、ノール、 α -ブタノールおよび類似物のような炭素原子約3乃至8個の脂肪族アルコールもまた燃料添加剤とともに用いて好適である。炭縮燃料として添加剤の量は通常少なくとも10重量パーセントで一般には70重量パーセントを超えず、望ましくは10乃至25重量パーセントである。

以下の実施例は本発明を特定の説明するために提供される。これらの実施例および説明は本発明の範囲を限定するようにには理解されるべきではない。

実施例

実施例1

攪拌器、ディーン-スターク捕集器、凝縮器、および窒素入口が取付けられた5リットルの反応フラスコに2000gのこはく酸イミド分散剤組成物〔ポリイソプテニル無水こはく酸(ポリイソプテニル基は数平均分子量約950を有する)1モルをトリエチレントトラアミン0.9モルと反応させ次いで希釈油で約50%の活性物になるように希釈し、 $AV=40.9$ 、 η_{sp}/c を有する物質を

セントの割合である。

燃料中に用いられる時、所望の清浄力を達成するために必要な添加剤の適当な濃度は、用いられる燃料の型、他の清浄剤または分散剤または他の添加剤などの存在などを含む多くの因子に支配される。しかし一般的には、そして特に所望の態様においては、蒸気燃料中の添加剤の炭化範囲は、蒸気燃料当りこの炭性はこはく酸イミドが10乃至10000重量ppm、望ましくは30乃至2000重量ppm、そして最も望ましくは30乃至700重量ppmである。もし他の清浄剤が存在するならば、より少量の炭性はこはく酸イミドを用いてよい。

本発明の炭性はこはく酸イミド添加剤は約150°乃至400°Fの範囲の沸点を有する不活性、安定親油性有機溶媒を用いて燃料炭縮物として処方することができる。望ましくは脂肪族または芳香族炭化水素溶媒が用いられる。ベンゼン、トルエン、キシレンまたは高沸の芳香族油または芳香族うすめ剤のようなものである。炭化水素溶媒に併用して用いて、イソプロパノール、イソブチルカルビ

得ることによつて調製された〕が仕込まれた。この混合物にエチレンカーボネート352gが添加された。この反応混合物が攪拌され、 N_2 下で4時間150°Cに加熱され、次いで175~180°C、2mmHgにて30分間ストリップされた。 $AV=25.5$ を有する製品2020gが回収された。

実施例2

5リットルの反応フラスコに、実施例1に記載のこはく酸イミド分散剤組成物2000gとエチレンカーボネート352gとが添加された。混合物は攪拌され、4時間、 N_2 下で150°Cに加熱された。生成物が次いで冷却され、希釈剤400gで希釈され、200°C、1mmHgにてストリップされた。 $AV=25.4$ を有しNを2.13%含有する製品2048gが回収された。

実施例3

500ミリリットル反応フラスコに、こはく酸イミド分散剤組成物〔ポリイソプテニル無水こはく酸(ポリイソプテニル基は数平均分子量約950)1モルとテトラエチレンペンタアミン0.87モル

とを反応させ、次いで希釈油で約50%の活性物になるよう希釈し、 $AV=4.6.3$ 当 KOH/g を有する物質を得ることによつて調製されたもの100%が仕込まれた。こはく酸イミドは150°Cまで加温され、エチレンカーボネート29.9%が添加され、混合物は4時間 N_2 下で150°Cにて加熱された。生成物が次いで冷却され、芳香族油、パラフィン油およびナフテン油の混合物である250炭化水素うすめ液で希釈され、175°C、13mmHgでストリップされた。 $AV=2.4.3$ を有し、 N を1.74%含む製品117.5%が回収された。

実施例4

3リットル反応フラスコにこはく酸イミド分散剤組成物(ポリインブテニル無水こはく酸(ポリインブテニル基は数平均分子量約950を有す)1モルとテトラエチレンペンタアミン0.5モルとを反応させ、次いで希釈油で約50%の活性物に希釈し、 $AV=2.7.5$ を有する物質を得ることによつて調製される)150%が仕込まれた。このこはく酸イミドは170°Cに加温され、エチレン

カーボネート171%が約5分間に亘つて添加された。この反応混合物が170°C、 N_2 下で4時間攪拌され、 $AV=1.5.5$ を有し、 N を1.40%含む製品160.5%が得られた。

実施例5

3リットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物1700%が仕込まれた。このこはく酸イミドは N_2 下、170°Cまで加温され、エチレンカーボネート88.5%が添加された。反応混合物は170°Cにて4時間攪拌、加熱された。 $AV=1.6.0$ を有し、 N を1.32%含む製品170.2%が回収された。

実施例6

500ミリリットルの反応フラスコに実施例5の製品100%が仕込まれた。この分散剤が60°Cまで加温され、そこにホウ酸6.2%が添加された。反応混合物が攪拌され、160°Cにて N_2 下2時間加熱された。次いで175°C、約80mmHgにてストリップされた。 $AV=1.5.8$ を有し、1.26%の N と1.01%の B を含む製品101.6

こはく酸イミド分散剤組成物150%が仕込まれた。こはく酸イミドは170°Cに加温され、次いでエチレンカーボネート17.1%が65分間にわたつて添加された。反応混合物はさらに3時間170°C N_2 下で攪拌、加熱された。 $AV=1.5.9$ を有し1.40%の N_2 を含む製品161.6%が回収された。

実施例10

1リットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物500%が仕込まれた。この物質は次いで170°C、5mmHgにストリップされ、同排水1.5%が除去された。次いでエチレンカーボネート56.8%が2分間にわたつて添加され、反応混合物は170°C N_2 下で4時間攪拌加熱された。 $AV=1.4.2$ を有し1.36%の N を含む製品53.5.7%が回収された。

実施例11

5リットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物2800%とエチレンカーボネート49.3%とが仕込まれた。次いでこの反応

%が回収された。

実施例7

500ミリリットル反応フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物100%が仕込まれた。反応混合物は150°Cにて N_2 下4時間攪拌され加熱された。次いで反応生成物は冷却され、350うすめ剤で希釈され、175°C、100mmHgでストリップされた。 $AV=2.1.9$ を有し、 N を1.31%含む製品102.6%が回収された。

実施例8

500ミリリットルフラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物150%とキシレン150%が仕込まれた。反応混合物は凝縮にかけられ、64°Cでキシレン20%と混ぜられたエチレンカーボネート17.1%が添加された。混合物は N_2 下で4時間凝縮された。次いで170°C 50mmHgにてストリップされた。 $AV=2.3.5$ を有し、 N を1.46%含む製品157.8%が回収された。

実施例9

500ミリリットル反応フラスコに実施例4の

長阻混合物が150°C N₂下で4時間攪拌加熱された。生成物は冷却され450°うすめ液600mlで希釈され、210°C10mmHgまでストリップされた。AV=12.3を有し、1.25%のNを含む製品29.52%が回収された。

実施例12

500ミリリットル反応フラスコにポリイソブチニル無水こはく酸(ポリイソブチニル基は数平均分子量約950を有す)の希釈油中の約50%得液26.4%とテトラエチレンペンタアミン(ポリアミンの混合物を含有する市販製品)11.8%とが仕込まれた。この反応混合物が窒素下で155°Cに加熱され、1時間攪拌された。次いで16.5%のエチレンカーボネートが添加され、加熱攪拌がさらに2時間続けられた。AV=21.9を有し1.48%のNを含む物質27.6%が回収された。

実施例13

攪拌機、ディーン-スターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml三口フラスコにエチレンジアミン6.2%が仕込まれた。60°Cで攪

拌しながらドデシル無水こはく酸(分子量=266)がゆつくり1時間にわたって滴下された。次いでこの混合物は118°Cにて30分間濃洗され、然るのちに過剰のエチレンジアミンが160°Cで3時間にわたって蒸留分離された。この混合物にエチレンカーボネート(分子量=88)8.8%が添加された。系は次いで160°Cで3時間加熱された。AV=40およびN=7%を有する製品40.7%が回収された。

実施例14

攪拌機、ディーン-スターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml三口フラスコにドデシル無水こはく酸(分子量=266)26.7%が添加された。120°Cに加熱後テトラエチレンペンタアミン(分子量=189)9.5%が30分間にわたって添加された。この混合物は170°Cで3時間加熱攪拌された。この混合物にエチレンカーボネート(分子量=88)23.1%が添加された。AV=73およびN=6.09%の製品43.2%が回収された。

実施例15

攪拌機、ディーン-スターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml三口フラスコにポリブチニル無水こはく酸(平均分子量=430)の37%油中得液6.8%が仕込まれ、テトラエチレンペンタアミン(分子量=189)9.5%が30分間にわたって添加された。この混合物は170°Cで3時間加熱攪拌された。この混合物にエチレンカーボネート(分子量=88)26.4%が添加された。この系は170°Cで3時間攪拌された。AV=45およびN=3.8%の製品90.5%が回収された。

実施例16

攪拌機、ディーン-スターク捕集器、凝縮器、および窒素入口を備えた500ml三口フラスコにポリブチニル無水こはく酸(平均分子量=1050)の50%油得液250%が仕込まれた。Dow B-100[®]重質ポリアミン(平均分子量303で、ダウケミカルコンパニー、ミッドランド、ミシガン州から市販されている)17.9%が30分間に

わたって添加された。その混合物が170°Cで3時間加熱攪拌された。この混合物にエチレンカーボネート5.2%が添加された。この系は160°Cで4時間攪拌された。AV=27.1およびN=1.9%の製品29.65%が回収された。

実施例17

攪拌機、ディーン-スターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml三口フラスコにポリブチニル無水こはく酸(平均分子量=1400)の50%油得液140%が仕込まれた。テトラエチレンペンタアミン(分子量=189)4.75%が30分間で添加された。その混合物が170°Cで3時間加熱攪拌された。この混合物にエチレンカーボネート(分子量=88)13.2%が添加された。この系は3時間170°Cで攪拌された。AV=13.3およびN=1.2%の製品143.6%が回収された。

実施例18

攪拌機、ディーン-スターク捕集器、凝縮器および窒素入口を備えた250ml三口フラスコに

実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物100gと、
3-ジオキササン-2-ワン13.2gが仕込まれた。
その混合物は N_2 下3時間165°Cで加熱された。
冷却後回収された製品は $AV=18.1$ を有した。

同様に、他のポリアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドも、実施例1~11に用いられたこはく酸イミドの代りに用いて、本発明に有用な変性こはく酸イミドを製造することができる。好的なこはく酸イミドの例は、ポリインプロペニル無水こはく酸ポリインブテニル無水こはく酸とビスアミノプロピルエチレンジアミンとの反応生成物および水素化ポリインブテニル無水こはく酸とテトラエチレンペンタアミンとの反応生成物を包含する。

実施例19

500mlの3口フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物に3.3gとペンタエリスリトールを過剰のジエチルカーボネートと炭酸カリの触媒的存在下に反応させることによって調製されたペンタエリスリトールカーボネート(スピロ[1,3-オキサ-2-シクロヘキサノン-5,5'-1',3'-オキ

2-ワン; 4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-ワン; 4-エチル-1,3-ジオキソラン-2-ワン; 4-メチル,5-エチル-1,3-ジオキソラン-2-ワン; 4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-ワン; 4-ロブロピル-1,3-ジオキソラン-2-ワン; 4,4-ジエチル-1,3-ジオキソラン-2-ワン; 1,3-ジオキササン-2-ワン; 4,4-ジメチル-1,3-ジオキササン-2-ワン; 5,5-ジメチル-1,3-ジオキササン-2-ワン; 5-メチル-1,3-ジオキササン-2-ワン; 4-メチル-1,3-ジオキササン-2-ワン; 5-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキササン-2-ワン; 5,5-ジエチル-1,3-ジオキササン-2-ワン; 5-メチル-5-ロブロピル-1,3-ジオキササン-2-ワン; 4,6-ジメチル-1,3-ジオキササン-2-ワン; 4,4,6-トリメチル-1,3-ジオキササン-2-ワン及びスピロ[1,3-オキサ-2-シクロヘキサノン-5,5'-1',3'-オキサ-2-シクロヘキサノン]

サ-2'-シクロヘキサノン])4.6gとが仕込まれた。系は N_2 下175°Cまで6時間半^{加熱}攪拌され、 $AV=12.6$ を有する製品13.8gが生成された。

実施例20

500mlの3口フラスコに実施例4のこはく酸イミド分散剤組成物100gが仕込まれた。系が100°Cに加熱され、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-ワンと5-ヒドロキシ-1,3-ジオキササン-2-ワン(グリセロールをジエチルカーボネートの当量と炭酸カリの触媒的存在下に反応させ得られた生成物を精製せずに調製されたもの)との混合物7.64gが添加された。系は N_2 下165°Cまで3時間攪拌加熱され、 $N\%=14.8$ を有する製品104.7gが生成された。

同様に、上記の実施例における手順に従って以下の環式カーボネートはエチレンカーボネート(1,3-ジオキササン-2-ワン)を置換して本発明に有用な^{こはく酸イミド}変性を生成させることができる。

4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-ワン;
4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-

実施例21

直鎖ポリエチレンカーボネートが米国特許第3,248,414号に従って調製された。攪拌機付銅製オートクレーブにエチレングリコール12.4g、エチレンカーボネート27.4g、および炭酸カリ0.4gが仕込まれた。温度が200°Cまで上げられ、その温度に24時間維持された。容器の圧力は15.5 psiから13.0 psiまで上昇し、少なくとも反応の最後5時間は13.0 psiで一定であつた。反応温度が115~120°Cに低下され、反応ガスが放出された。反応物は灰いで真空中で165~170°Cまでストリップされ、過剰のエチレンカーボネートを除去した。ヒドロキシ価157を有し、 CO_2 を14.9重量パーセント含む製品158.9gが回収された。

実施例22

500mlの3口フラスコに実施例3のモノとこはく酸イミド分散剤組成物80gと実施例21のポリカーボネート20.8gとが仕込まれた。その混合物は室温下4時間160°Cで攪拌加熱され、そ

の結果混合物の AV は 3.9.8 から 3.3.8 ㎖ KOH/g へと低下した。混合物は次いでさらに 5 時間 180°C で加熱されたところ、 AV は 2.8.7 ㎖ KOH/g へと低下した。この混合物は最終的には 200°C で 2 時間半加熱され、 $AV = 2.8.4$ ㎖ KOH/g を有する製品を与えたが、赤外線分析によれば未反応カーボネートは存在しなかつた。

実施例 2.3

500 ml の三口フラスコに実施例 4 のビスこはく酸イミド分散剤組成物 100 g、実施例 2.1 のポリカーボネート 11.8 g および p -ジオキサン 180 ml が仕込まれた。その混合物は 1 時間還流され、次いで p -ジオキサンが蒸留で除去された。残りの反応混合物は窒素下で 5 時間 180°C 加熱され、次いで 5 時間半 220°C で温められた。 $AV = 1.7.6$ ㎖ KOH/g を有する製品が回収された。

実施例 2.4

250 ml の三口フラスコに実施例 4 のビスこはく酸イミド分散剤組成物 4.64 g と一般式 $C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OCO_2H$ と分子量 =

るまで溶液は還流された。実施例 4 のビスこはく酸イミド分散剤組成物 4.64 g が次いで添加され、還流がさらに 2.1 時間続けられた。次いで反応混合物がストリップされ、ジオキサンが除去され、 N_2 下で 3 時間 180°C ~ 190°C に加熱された。製品は 1.3.2 ㎖の N を含み、 $AV = 10.0$ ㎖ KOH/g を有した。

実施例 2.7

3 l の三口フラスコにビスこはく酸イミド (ポリイソブチレン基が数平均分子量 950 を有するポリイソブチレン無水こはく酸 2 モルを、テトラエチレンペンタアミン 1 モルと反応させ、次いで希釈油で約 50 ㎖ 活性物に希釈し、 $AV = 2.7.5$ を有する物質を得ることによつて調製したもの) 170.0 g が仕込まれた。ビスこはく酸イミドは窒素雰囲気下で 170°C までにしてエチレンカーボネート 88.5 g が約 5 分間にわたつて添加された。混合物は 170°C で 4 時間攪拌された。1.32 ㎖の窒素を含み $AV = 1.5.7$ ㎖ KOH/g を有する製品 176.2 g が回収された。

20,000 ~ 25,000 を有するポリカーボネート樹脂 (アルドリッチ (Aldrich) ケミカル社、ミルウォーキー、ウィスコンシン州からアルドリッチ No. 78,162 ~ 5 として市販) 1.3 g とが仕込まれた。この混合物は窒素下で 150°C まで 5 時間加熱された。回収された製品は $AV = 25.5$ ㎖ KOH/g の値を有した。

実施例 2.5

250 ml の三口フラスコに実施例 4 のビスこはく酸イミド分散剤組成物 4.64 g と実施例 2.4 に記載のポリカーボネート樹脂 5.1 g とが仕込まれた。混合物は 3 時間半 150°C ~ 160°C に窒素下で加熱され、次いで、さらに 1 時間半 180°C ~ 190°C に加熱された未反応ポリカーボネート樹脂 3.15 g を回収した。製品は 1.4.2 ㎖の N を含み、 $AV = 1.6.4$ ㎖ KOH/g を有した。

実施例 2.6

500 ml の三口フラスコに実施例 2.4 に記載のポリカーボネート樹脂 5.1 g と p -ジオキサン 100 g とが仕込まれた。すべての樹脂が溶解す

実施例 2.8

500 ml の三口フラスコに実施例 2.7 の製品 13.2.6 g とポリイソブチレン無水こはく酸 (分子量 = 1050) 7.6.5 g が仕込まれた。この混合物が 160°C で窒素下で 2 時間攪拌加熱された。0.8.5 ㎖の N を含有し、 $AV = 8.4$ を有する製品 209.2 g が回収された。

実施例 2.9

3 l の三口フラスコに実施例 2.7 のビスこはく酸イミド分散剤組成物 1500 g が仕込まれた。このこはく酸イミドは窒素雰囲気中で 170°C まで加熱されエチレンカーボネート 171 g が 8 分間にわたつて添加された。この混合物は 170°C で 4 時間攪拌された。1.4.1 ㎖の N を含み、 $AV = 1.5.5$ ㎖ KOH/g を有する製品 160.5 g が回収された。

実施例 3.0

500 ml の三口フラスコに実施例 2.9 の製品 197.2 g とポリイソブチレン無水こはく酸 (分子量 = 1050) の約 50 ㎖ 油溶液 4.0.8 g が仕

込まれた。混合物は170℃に加温され窒素雰囲気下3時間撹拌された。Nを1.17%含み、A V = 1.15%のKOH/gを有する製品240gが回収された。

実施例3.1

500mlの3口フラスコに実施例2.9の分散剤263.2gとポリイソブチレン無水とはく酸(分子量=1050)の約50%油溶液76.5gが仕込まれた。混合物は窒素下170℃で2時間撹拌加熱された。A V = 1.08%のKOH/gを有する製品339gが回収された。

実施例3.2

500mlの3口フラスコに実施例2.9の製品197.2gとポリイソブチレン無水とはく酸(分子量=1050)の約50%油溶液81.6gが仕込まれた。混合物は窒素下170℃で3時間撹拌加熱された。回収された製品279.2gはNを0.98%含み、A V = 1.01%のKOH/gを有した。

実施例3.3

500mlの3口フラスコに実施例2.7のビス

とプロピレンカーボネート6.7gが添加された。混合物は160℃で4時間加熱撹拌された。ポリイソブチレン無水とはく酸(分子量=1050)67.3gが次いで添加され、さらに2時間160℃で混合物は撹拌された。0.87%のNを含み、A V = 7.2%のKOH/gを有する製品172.6gが回収された。

実施例3.6

3gの3口フラスコにモノとはく酸イミド(イソブチレン基が数平均分子量=950を有しており、2.06%のNを含み、A V = 4.51を有しているポリイソブチレン無水とはく酸1モルを0.87モルのBPAと反応させることによつて調製されたもの)の約43%油溶液1500gが仕込まれた。このとはく酸イミドは窒素下で170℃に温められ、エチレンカーボネート149.6gが添加された。混合物は170℃で2時間撹拌された。Nを1.97%含み、A V = 26.0%のKOH/gを有する製品1551gが回収された。

実施例3.7

とはく酸イミド分散剤組成物150gが仕込まれた。このとはく酸イミドは窒素下150℃に温められ、エチレンカーボネート25.6gが添加された。混合物は4時間150℃に撹拌加熱され、150mlのキシレンが次いで添加され、生成物は170℃、50mm Hgで30分間ストリップされた。13.8%のNを含み、A V = 14.4%のKOH/gを有する製品165.1gが回収された。

実施例3.4

500mlの3口フラスコに実施例3.3の製品126.8gと、ポリイソブチレン無水とはく酸(分子量=1050)の約50%油溶液76.5gとが仕込まれた。混合物は窒素下に僅かれ160℃で2時間加熱撹拌された。Nを0.86%含み、A V = 7.7%のKOH/gを有する製品203.3gが回収された。

実施例3.5

500mlの3口フラスコに実施例2.7のビスとはく酸イミド分散剤組成物100gが仕込まれた。このとはく酸イミドが160℃まで窒素下で温め

500mlの3口フラスコに実施例3.6の製品177.7gとポリイソブチレン無水とはく酸イミド(分子量=1050)の約50%油溶液204.0gとが仕込まれた。この混合は窒素下で160℃に温められ、2時間撹拌された。Nを0.82%含み、A V = 10.3%のKOH/gを有する製品381.6gが回収された。

実施例3.8

500mlの3口フラスコに実施例3.6のモノとはく酸イミド分散剤組成物100gが仕込まれた。このとはく酸イミドが窒素下で160℃に温められ、エチレンカーボネート21.1gが添加された。混合物は160℃で4時間撹拌され、さらにそれにポリイソブチレン無水とはく酸(分子量=1050)の約50%油溶液122.4gが添加された。加熱はさらに2時間続けられた。Nを0.92%含み、A V = 10.5%のKOH/gを有する製品232gが回収された。

実施例3.9

窒素入口、機械的撹拌機、および供給漏斗が備

付けられた500ml、3口フラスコに実施例3のモノコはく酸イミド分散剤組成物150gとジエチルカーボネート20.9gとが仕込まれた。反応系は6時間160℃に加熱された。温度は175℃へ上昇され、次いで反応系は真空下でストリップされ、揮発分とある程度の希釈油が除去された。 $AV = 4.22$ を有する製品150.5gが回収された。赤外線スペクトルは 1710 cm^{-1} から 1690 cm^{-1} までの間のカーバメートとこはく酸イミド帯を示した。

実施例4.0

攪拌機と供給漏斗が備付けられた窒素下の100mlフラスコに、実施例27のビスコはく酸イミド分散剤組成物5gが仕込まれた。今度はメチルクロロホーメート約1.5gが25℃乃至30℃の温度で反応系へ1時間にわたつてゆつくり滴下された後には、赤外線分析は未反応クロロホーメートの存在を示す。反応は発熱であり、系は45℃から75℃へ1時間で熱せられ、次いで冷却され、さらに芳香族、パラフィンおよびナフテン油の混

5gの3口フラスコに実施例36のモノコはく酸イミド分散剤組成物1250gが仕込まれる。然る後に、(1-エイコサノールをホスゲンと反応させて調製された)エイコシルクロロホーメート1440gが20乃至25℃の温度で反応系にゆつくり添加される。反応系はこの温度で3時間攪拌され、その後で芳香族、パラフィン、およびナフテン油の混合物である250炭化水素うすめ液へこの反応液が加えられる。有機液は塩水で洗浄され、次いで揮発物を除去するためにストリップされ、エイコシルカーバメート官能性物質を含む分散剤製品を得る。

実施例4.3

エチレンジグリコールモノトリクロロアセテートの調製

窒素入口管、機械的攪拌機、およびダイーン-スターク捕収器が備え付けられた3口フラスコにエチレンジグリコール37.2g(0.6モル)とトリクロロ酢酸49.0g(0.3モル)とが加えられた。この混合物が150℃で3.5時間加熱された。水

合物である250炭化水素うすめ液が添加された。この有機物溶液は塩水で洗浄され、塩化炭化水素および未反応クロロホーメートが除去され、次いでストリップされ $AV = 5.42$ を有するビスコはく酸イミドのメチルカーバメート誘導体が生成した。

実施例4.1

3g、3口フラスコに実施例36のモノコはく酸イミド分散剤組成物1250gが仕込まれる。然る後に(1-テトラデカノールをホスゲンと反応させることによつて調製された)テトラデシルクロロホーメート276gが20乃至25℃の温度で反応系へゆつくり添加された。反応系はこの温度で2時間攪拌され、その後反応液が芳香族、パラフィンおよびナフテン油の混合物である250うすめ液へ加えられた。この有機液は塩水で洗浄され、次いで揮発物を除くためにストリップされ、テトラデシルカーバメート官能性を含む分散剤製品を得た。

実施例4.2

は反応混合物から抽出し、ダイーン、スターク捕収器に集められる。冷却後、粗混合物は塩化メチレン150ml中に溶解され、氷水150mlで3回洗浄された。有機相は無水硫酸ナトリウムで乾燥され、濃縮された。宿残は真空下に除去され、モノトリクロロアセテートが主製品として得られた。

上記の手順と同様なやり方で調製されたエチレンジグリコールモノトリクロロアセテートの試料がTLC(薄層クロマトグラフィー)にかけられた。TLCの示すところによると、展開溶媒としてエチルアセテート/石油エーテル¹/₂および視覚化のためのジクロロメートステンをを用いることによつてモノトリクロロアセテートは $R_f = 0.33$ を有し、ビストリクロロアセテートは $R_f = 0.67$ を有している。

モノトリクロロアセテートの試料がシリカゲルクロマトグラフィーによつて精製された。粗物質(90.8g)がシリカゲル484g充填のカラムにかけられ、5%エチルアセート/ヘキサン

で溶出された。モノトリクロロアセテートはこの溶媒系で $R_f = 0.25$ を有し、58.2gがシグナスポット物質として得られた。赤外線分析IRは 3400 cm^{-1} にヒドロキシ基、 1765 cm^{-1} にカルボニル基を示す。核磁気共鳴分析、NMR(CDCl_3)はデルタ3.35で1H(-OH)、デルタ4.0で2H(-CH₂-O)そしてデルタ4.55で2H(-O-CH₂-O)を示す。ビストリクロロアセテートもシリカゲルクロマトグラフィーによつて純粋に得られた。IRは 1770 cm^{-1} でカルボニル基を示し、ヒドロキシ基は検出しなかつた。NMR(CDCl_3)はデルタ4.75にて4H(-CH₂-O)のみを示した。

実施例44

エチレングリコールモノトリクロロアセテートのクロロホルメートの調製

エチレングリコールモノトリクロロアセテート14.5g、0.07モルがトルエン100ml中に溶解され、過剰のホスゲンが数時間溶液中を往復よく通過された。(反応はよく通気された慣いの中で行われ、未反応ホスゲンおよびHClガスを除

去するためにKOH洗浄器が用いられた)。反応は出発物質がすべてなくなるまでTLCで計測された。反応終了後、塩素ガスが溶液中に気泡状に通され、未反応のホスゲンを除去した。クロロホルメートを含有するトルエン溶液は以降の反応に用いることができる。

エチレングリコールモノトリクロロアセテートのクロロホルメートの試料が上記に略々記載された手順に準じて調製され、TLCにかけられた。クロロホルメートはエチルアセテート/ヘキサン=1/6を溶媒として用いると(ジクロロメートによる視覚化) $R_f = 0.6$ にてTLCにおいて新しいシグナスポットとして現われる。クロロホルメート/トルエン溶液の一部がストリップされた。IRは 1770 cm^{-1} にカルボニル(トリクロロアセテートおよびクロロホルメート)を示し、ヒドロキシ基は示さない。NMRはデルタ4.7に広い4H singletを示す。

実施例45

ヒドロキシエチルカーバメート酸性こはく酸イミド

D. 保護クロロホルメートのビスこはく酸イミドとの反応

(a) エチレングリコールモノトリクロロアセテートのクロロホルメート、3.9g(0.0144モル)がトルエン20ml中に溶解された。ビスこはく酸イミド分散剤組成物(ポリイソブチル基が数平均分子量約950を有するポリイソブチル無水こはく酸1モルをテトラエチレンペンタミン0.5モルと反応させ、次いで希釈して希釈油中約50%の活性物とし、 $\Delta V = 29.7$ および塩素含有量1.51%なる物質を得ることによつて調製されたもの)2.03gがトルエン25ml中へ溶解された。両液とも塩水-水溶を用いて0°C以下(約-2°C)に冷却された。液は次いで機械的攪拌機および乾燥管が取り付けられた500mlフラスコへ一緒にそそがれた。反応液は強い攪拌で混ぜあわせられ、0°C以下で40分間維持され、ついで室温までもどるようになされた。

(b) 室温で数時間攪拌後、反応液65mlがトリクロロアセテート基を除くために分溜ポート中の

ヘキサン130mlおよび1N NaOH 65ml中へ加えられた。この混合物は間欠的に30分間振られた。相分離後、有機層は塩水で数回洗浄され、無水硫酸マグネシウムで乾燥され、濾過され、ストリップされ、 $\Delta V = 18.4$ を有する標題の製品が得られた。この物質の赤外線スペクトルは 3400 cm^{-1} にヒドロキシ基帯および 1710 cm^{-1} から 1690 cm^{-1} にこはく酸イミドおよびカーバメート帯を含んでいる。

(c) 別法としては、トリクロロアセチル基は以下のようにして除去することができる。

上記の(a)からの試料5mlがヘキサン10mlとジエチルアミン約0.25ml中へ加えられた。然る後に、この溶液は一夜室温で50mlフラスコ中で攪拌され、次いで40分間40°Cまで熱せられ、さらに室温で2時間続けられた。分別部分がついで除去され、ストリップされた。この試料の赤外線分析の示したところによれば、トリクロロアセチル基は除去されていた。反応混合物は次いで塩水で数回洗浄され真空中でストリップされ上

記(b)で製造されたものと全く同一な製品が得られた。

実施例4.6

(a) エチレングリコールモノトリクロロアセテートのクロロホルム、1.7 gが25 mlのトルエン中に溶解された。(ドデシル無水こはく酸1モルをジエチレントリアミン0.5モルと反応させてビスこはく酸イミドを生成させることによつて調製された)ビスこはく酸イミド3.8 gがトルエン35 ml中に溶解された。両液とも塩-氷-水浴を用いて0℃以下(約-2℃)に冷却された。これらの液は機械的攪拌機および乾燥管付フラスコに一緒に流し込まれた。反応液は強い攪拌で混ぜられ、0℃以下に40分間保たれ次いで室温にまで戻された。反応完結後、反応液は真空中でストリップされ、粗製品を得た。この製品はシリカゲル80 g、展開溶媒としてアセテート/ヘキサン比1:1を用いるカラムクロマトグラフィーによつて精製され、ビスこはく酸イミドのトリクロロアセチルエチルカーバメート3.7 gを回収し

され、生じたグリセロールのジ(トリクロロアセテート)はシリカゲルを用いるカラムクロマトグラフィーによつて精製される。

実施例4.8

グリセロールジ(トリクロロアセテート)のクロロホルムでの調製

グリセロールジ(トリクロロアセテート)3.61 gがトルエン200 ml中に溶解され、過剰ホスゲンが数時間この溶液に注意深く通過させられる。(反応はよく通気された瓶の中で行われ、未反応ホスゲンとHClガスを除去するためにKOH洗浄器が用いられる)。反応は出発物質がすべてなくなるまでTLCで計測される。反応完結後、鹽素が溶液を気泡状に通され未反応ホスゲンが除去され、標題の製品を含むトルエン溶液が得られる。

実施例4.9

グリセロールジ(トリクロロアセテート)のトリクロロホルムがトルエン200 ml中に溶解される。モノこはく酸イミド分散剤組成物(ポリインブテロール基が数平均分子量約950を有するポリ

メチル基、1710-1690 cm⁻¹にこはく酸イミドとカーバメート基を示す。

(b) 上記(a)の製品1 gが、トリクロロアセテート基を除くためにヘキサン20 mlと1 N NaOH 10 mlへ加えられた。混合物は間欠的に混合された相分離後、有機相は塩水で数回洗浄され、無水硫酸マグネシウムで乾燥され、濾過され、ストリップされ、標題の化合物が得られた。

実施例4.7

グリセロールジ(トリクロロアセテート)の調製

窒素入口管、機械的攪拌機およびデイン・スターク捕集器が備えつけられた3口フラスコにグリセロール9.2 gとトリクロロ酢酸32.68 gが加えられる。この混合物は150℃で3.5時間加熱される。水は反応混合物から溜出し、デイン・スターク捕集器に集められる。冷却後、粗混合物は塩化メチレン150 ml中に溶解され、水150 ml中で3回洗浄される。有機相は無水硫酸ナトリウムで乾燥され、濾過され、溶媒は真空中で除去

インブテニル無水こはく酸1モルをテトラエチレンペンタアミン0.87モルと反応させ、次いで希釈して希釈油中の約50%活性物とすることによつて調製されたもの)300 gがトルエン200 ml中に溶解される。両液は氷の入った塩水浴を用いて0℃以下(約-2℃)に冷却される。機械的攪拌機および乾燥管が備えられた2 lフラスコにこれらの液が一緒に流し込まれる。反応液は強い攪拌で混ぜ合わされ、0℃以下で40分間保たれ、次いで室温に戻される。数時間室温で攪拌後、反応混合物65 mlがトリクロロアセテート基を除去するために分離漏斗中のヘキサン130 mlと1規定NaOH 65 mlに加えられる。混合物は間欠的に30分間振られる。相分離後、有機層は塩水で数回洗浄され、無水硫酸マグネシウムで乾燥され、濾過され、ストリップされ、モノこはく酸イミドのジヒドロキシプロピルカーバメート誘導体が得られる。

実施例5.0

窒素入口管、機械的攪拌機およびデイン・ス

タータ捕集器が備えつけられている3口フラスコに、ポリエチレングリコール(平均分子量=600-ウイスクンシン州、ミルウォーキー、アルドリッチケミカルカンパニーからアルドリッチ20,240-1として市販)36gとトリクロロ酢酸4.9gとが加えられる。混合物は150°Cで3.5時間加熱される。水は反応混合物から溜出し、デイン-スター捕集器に集められる。冷却後、粗混合物は塩化メチレン150ml中に溶解され、氷水150mlで3回洗浄される。有機相は無水洗浄ナトリウムで乾燥され、濾過され、溶媒は除去され、ポリエチレングリコールモノトリクロロアセテートが得られ、シリカゲルを用いるカラムクロマトグラフィーによつて精製される。

実施例4、45、46、48および49に略記された手順から従つて、ポリエチレングリコールモノトリクロロアセテートのクロロホルムで調製され、次いで、本発明のこはく酸イミドと反応され、さらに保護基が取りはずされて、塩基性窒素の一つ以上がヒドロキシポリオキシエチレ

ンカーバメートへ転化されたこはく酸イミドが生成される。

実施例43-50の手順に従つて以下のアルキレングリコールがエチレングリコールと置換することができる:

1, 3-プロピレングリコール; 1, 3-ブタンエジオール; 1, 4-ブタンエジオール; 1, 4-ペンタンエジオール; 1, 5-ペンタンエジオール; 1, 6-ヘキサエジオール; 1, 9-ノナンエジオール; 1, 10-デカンエジオール; 1, 2-オクタデカンエジオール; 1, 2-ヘキサデカンエジオール; ペンタエリスリトール及びグルコース。

実施例5.1

本発明の異つた変性こはく酸イミドを含有する処方油が(ATBMのキャンデイデイト(candidate)テストに従つて)シーケンスV-D試験法で試験された。この方法はフォード2.3リットル、4気筒ピント(Pinto)エンジンを用いる。この試験方法は低速、低負荷の「発進と停止」の市内走行と普通の高速道路走行との組合わせを特徴とする苛酷

な野外試験走行の型を模擬するものである。油の添加剤の有効性は、0から10段階でスラッジおよびワニス沈積物に対する保護性の度合いで測定される。0は真黒で10はワニスまたはスラッジ沈積がないことを示す。結果は表IIに示される。

こはく酸イミド分散剤、過塩素カルシウムフエネート、20ミリモル、過塩素カルシウムスルホネートとして30ミリモル、第一アルキル亜鉛ジチオホスフェートとして0.16gの亜鉛、および非分散性エチレン-プロピレン共重合体VI改良剤を含み、SAE10W40オイルとなる処方油において諸比較がなされた。

表 II

実施例の6系こはく酸イミドを含む処方油

平均⁴
ワニス

平均⁴
スラッジ

実施例4の最初のこはく酸イミド

4.8 9.5

実施例 4

5.6 9.5

実施例 5

6.8 9.5

実施例 11

7.4 9.6

二つの試験結果の平均

実施例5.2

幾つかの場合においては、スーパー点火エンジンには優れた結果を与えるこはく酸イミドも、ジーゼルエンジンには望ましくない性能を与えることがある。しかし、本発明の変性こはく酸イミドは以下に報告されるようにこはく酸イミドに對比されるジーゼルエンジン分散特性を与える。本発明の組成物はキャタピラー1-02試験法で試験された。この方法では、僅5- $\frac{3}{8}$ インチ×行程6- $\frac{1}{2}$ インチを有する1気筒ジーゼルエンジンが以下の条件で運転される: タイミング(BTDC 度)、8; プレーキ平均有効圧力(psi)、141; プレーキ馬力、42; 1分間当りBtu、5850; スピード、1800 RPM; 空気圧、53インチ水銀(絶対); 入口空気温度、255°F; 出口水温、190°F; および燃料中の硫黄0.4%、12時間の運転後にそれぞれクランクケースから十分な量の油が排出され、新しいオイル1クォートを追加できるようにされる。本発明の潤滑油組成物の試験において、1-02試験は60時間行われる。

指定時間の終りに、エンジンは分解され清浄性が測定される。これらの結果は以下に報告されている。値が小さい方はより清浄なエンジンを示す。

これらの試験に用いられる潤滑油は亜鉛ジヘイドロカルビルジチオホスフェート 18 ミリモル/キログラム、過塩素カルシウムフェネート 36 ミリモル/キログラムおよび分散剤の表に規定の量を含むミッドコンテナント薬剤 BAB 30 オイルである。

試験結果… 1-02 キヤタピラー試験 (60 時間)

| 実施例の 6% 分散剤 | 屑部牌の 充填度% | 荷重平均 全デメリット (WTD) |
|---------------------------|----------------------|-----------------------|
| 実施例 1 の 最初のときは 10% イミド | 63 ± 15 ^a | 259 ± 51 ^a |
| 実施例 1 ^b | 67 | 241 |
| 実施例 1 | 75 | 289 |

^a 7 つの試験結果の平均

代理人 浅 村 皓

第 1 頁の続き

| | | |
|-------------------------|------|-----------|
| ⑩ Int. Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 |
| C 10 M 133/56 | | 2115-4H |
| // C 10 N 30:04 | | 8217-4H |
| 40:00 | | B-8217-4H |

優先権主張 ⑫ 1985 年 4 月 12 日 ⑬ 米国 (U S) ⑭ 722939

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 60 年 8 月 30 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

明 示 特許請求の範囲 1/1002/ 昭
(昭和60年7月19日付特許願)

2. 発明の名称

炭 性 こ は く 酸 イ ミ ド

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏 名 シエブロン リサーチ コンパニー
(英 名)

4. 代 理 人

住 所 宇 100 東京府千代田区大町二丁目2番1号
所 大 手 町 ビルディング 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (0609) 浅 村

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

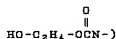
明細書の特許請求の範囲の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり



2. 特 許 請 求 の 範 囲

- (1) ポリアミノ基部分の窒素の一つ以上がヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノ アルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。
- (2) 前記ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルのハイドロカルビル基が炭素原子を2乃至20個含む特許請求の範囲第1項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。
- (3) 前記ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルのヒドロキシハイドロカルビル基がヒドロキシ基を1乃至6個含む特許請求の範囲第2項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。
- (4) 前記ヒドロキシハイドロカルビル オキシカルボニルのヒドロキシハイドロカルビル基が2-ヒドロキシエチルカーバメート(例えば、

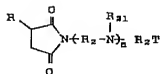


である特許請求の範囲第3項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

- (5) ポリアミノ基部分の窒素の一つ以上がハイドロカルビル オキシカルボニルで置換されているポリアミノ アルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。
- (6) 前記ハイドロカルビル オキシカルボニルのハイドロカルビル基が炭素原子1乃至20個を含む特許請求の範囲第5項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。
- (7) ポリアミノ基部分の窒素の一つ以上がヒドロキシポリ(オキシアルキレン) オキシカルボニルで置換されているポリアミノ アルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。
- (8) 前記ヒドロキシポリ(オキシアルキレン) オキシカルボニルのポリ(オキシアルキレン)が2乃至30個の $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ オキシアルキレン単位を含む特許請求の範囲第7項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。
- (9) 前記アルケニルまたはアルキル基部分が C_{20}

～C₁₀₀ アルケニルまたはアルキル基である特許請求の範囲第1、5または7項に記載のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

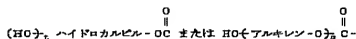
99 式：



(式中、Rは炭素原子10乃至300個のアルケニルまたはアルキル基；R₂₁は炭素原子2乃至10個のアルケレン；R₂₁は水素、炭素原子1乃至6個の低級アルキル、炭素原子1乃至6個の低級ヒドロキシアルキル；



(式中、 τ は0乃至 ∞ の整数であり、またヒドロカルビル基は炭素原子2乃至20個のヒドロカルビル基)；および



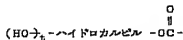
である)である)のポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミド。

101 Rが炭素原子20乃至100個のアルケニルまたはアルキル基である特許請求の範囲第10項の化合物。

102 R₂が炭素原子2乃至6個のアルケレンである特許請求の範囲第10項の化合物。

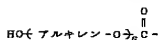
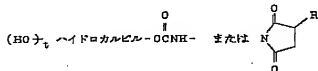
103 α が1乃至6の整数である特許請求の範囲第12項の化合物。

104 R₂₁が

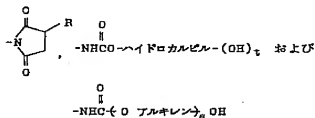


でもが1である特許請求の範囲第13項の化合物。

105 Tが



(式中、アルケレン-OはC₂～C₈のオキシアルケレンで α は2乃至20の整数)であり、 α は0乃至10の整数で；Tは-NH₂，



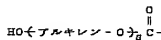
(式中、R、ヒドロカルビル、アルケレン、 α および τ は前に定義した通りで、ただしTが-NH₂または



ならば α はゼロでなく、少なくともR₂₁の一つは

である特許請求の範囲第14項に記載の化合物。

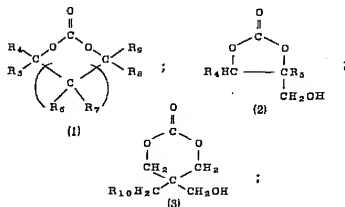
109 R₂₁が

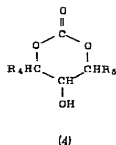


である特許請求の範囲第13項に記載の化合物。

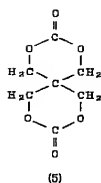
111 少なくとも一個の第一または第二アミンを含むアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドを環式カーボネートと反応させるに足る温度で反応させることを特徴とする方法によつて調製される製品。

112 環式カーボネート



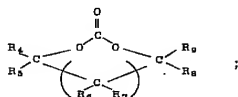


; および



(式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は水素または炭素原子1～2個のアルキルから独立的に選ばれ; R_{10} はヒドロキシまたは水素で; また n は0乃至1の整数) から成る群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第17項に記載の方法で調製される製品。

09 環式カーボネートが



(式中、 n は炭素原子約10乃至300個を含むアルケニルまたはアルキル基で; R_2 は炭素原子2乃至10個のアルキレンで; R_3 は水素または炭素原子1乃至6個の低級アルキルで; a は0乃至10の整数で; また W は $-\text{NH}_2$ または基:



(式中 R は炭素原子約10乃至300個を含むアルケニルまたはアルキル基である) を代表する) を環式カーボネートと反応させること、ただし、 W が



ならば a はゼロでなく、 R_3 の少なくとも一つが水素であることを特徴とする方法によって調製される製品

である特許請求の範囲第18項に記載の方法で調製される製品。

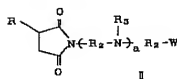
例 n がゼロで R_4 、 R_5 、 R_6 が水素で、また R_9 は水素またはメチルである特許請求の範囲第19項に記載の方法で調製される製品。

例 反応が0°乃至250°で行われる特許請求の範囲第17項に記載の方法で調製される製品。

例 アルケニルまたはアルキル基は酸イミドの塩基性窒素に対する環式カーボネートのモル荷が約0.2:1乃至約10:1である特許請求の範囲第21項に定義される製品。

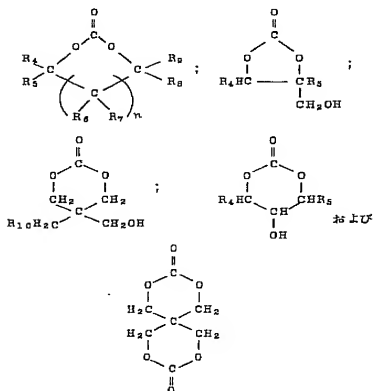
例 アルケニルまたはアルキル基は酸イミドの塩基性窒素に対する環式カーボネートのモル荷が約2:1である特許請求の範囲第22項に定義される製品。

例 式II:



例 R が炭素原子12乃至100個のアルケニルまたはアルキル基である特許請求の範囲第24項に定義される製品。

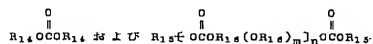
例 環式カーボネートが、



(式中、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 は水素または1乃至2個の炭素原子のアルキル基から独立的に選ばれ； R_{10} は水素かヒドロキシであり；また n は0乃至1の整数)より成る基から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第25項に記載の製品。

例 ポリアミノアルケニルまたはアルキルこはく酸イミドに反応を起させるに十分な温度で直鎖モノ-またはポリカーボネートと接触させることを特徴とする方法によつて調製される製品。

例 前記直鎖モノ-またはポリカーボネートが



(式中、 R_{14} は独立に炭素原子1乃至20個のヒドロカルビルで； R_{15} は炭素原子2乃至20個のヒドロキシヒドロカルビルで； R_{16} は炭素原子2乃至20個の2価のヒドロカルビル基で； m は0乃至10以上の整数であり；また n は1乃至20の整数である)から成る基から選ばれる

に分散性を賦与するに有効な基より成ることを特徴とする潤滑油組成物。

例 潤滑粘度を有する少量の油と、特許請求の範囲第1、4、5、7、10、17、24、27、30および31項のいずれかに記載の化合物大部分より成ることを特徴とする潤滑油凝縮物。

例 ガソリン範囲の沸点の炭化水素、および特許請求の範囲第1、4、5、6、10、17、24、27、30および31項のいずれかに記載の化合物10乃至10,000 ppmから成ることを特徴とする燃料組成物。

例 30乃至90重量パーセントの不活性安定凝縮油性有機溶媒と10乃至70重量パーセントの特許請求の範囲第1、4、5、7、10、17、24、27、30および31項のいずれかに記載の化合物とから成ることを特徴とする燃料凝縮物。

例 (a)反応を起させるに十分な温度でアルケニルまたはアルキル無水こはく酸をポリアミンと接触させること、(b)次いで反応を起させるに十分な温度で上記(a)の生成物と環式カーボネートとを接触

ことを特徴とする特許請求の範囲第27項の方法によつて調製される製品。

例 反応が0°乃至250°で行われる特許請求の範囲第28項の方法によつて調製される製品。

例 特許請求の範囲第1、5、7、10、17、および27項のいずれかに定義される化合物を



(式中、 R は炭素原子10乃至300個のアルケニルまたはアルキル)と反応させることを特徴とする方法によつて調製される製品。

例 特許請求の範囲第1、5、7、10、17、27および30項のいずれかに定義される化合物をホウ酸と反応させることを特徴とする方法によつて調製される製品。

例 潤滑油粘度を有する油および特許請求の範囲第1、4、5、7、10、17、24、27、30および31項のいずれかに定義される化合物

させることよりなることを特徴とする特許請求の範囲第17項の変性こはく酸イミドの連続調製方法。

例 アルケニルまたはアルキル基が炭素原子約10乃至300個を含むポリオレフィン重合体から誘導されることを特徴とする特許請求の範囲第36項に記載の方法。

例 ポリアミンがアミン窒素原子2〜12個および炭素原子2〜24個を含むポリアルケンポリアミンであることを特徴とする特許請求の範囲第37項に記載の方法。

例 環式カーボネートがエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートから選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第38項に記載の方法。